



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio Cronoamperométrico y de Voltamperometría de corriente  
muestreada de (ácidos N-[3-(X-nitrofenil)-(2E)-propenil]-4  
aminobutanóicos). Influencia del nivel de acidez en acetonitrilo sobre los  
mecanismos de electroreducción.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

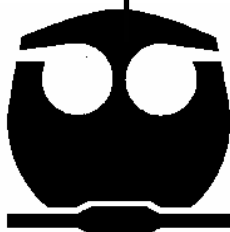
QUÍMICA

PRESENTA:

**ELIZABETH GUTIÉRREZ MEZA**

México, D.F.

2007



Jurado asignado:



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Presidente: Dra. Martha Aguilar Martínez.

Vocal: I.Q. Luis Francisco Farrera Gamboa.

Secretario: Dr. José Antonio Bautista Martínez.

1<sup>er</sup> Suplente: Prof. Ana Adela Sánchez Mendoza.

2<sup>do</sup> Suplente: Prof. Josefina Adriana Verdejo Coss y León.

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 4F-Anexo, Edificio A.  
Laboratorio de Electroquímica Molecular.  
Facultad de Química

---

Asesor

Dr. José Antonio Bautista Martínez

---

Sustentante

Elizabeth Gutiérrez Meza.

**NO SÉ CÓMO PASÓ...  
UN DÍA DESPERTÉ Y TU ROSTRO APARECIÓ COMO UNA BELLA  
IMAGEN DENTRO DE MI ALMA,  
TU ABRAZO...COMO UNA SENSACIÓN DE ETERNO CONSUELO  
Y TUS PALABRAS COMO UN HERMOSO MENSAJE QUE  
PERPETUARÁ POR TODOS LOS DÍAS DE MI VIDA.**

**A LA MEMORIA DE:**

**INÉS DEL CARMEN GUTIÉRREZ FLORES.**

## AGRADECIMIENTOS

*Este trabajo de tesis fue realizado gracias al apoyo de los proyectos CONACyT : 40702-Q y 49796-Q.*

*Especialmente gracias al Dr. José Antonio Bautista Martínez y a la Dra. Martha Aguilar Martínez, por su valioso apoyo para la realización de esta tesis.*

*Gracias a todo el equipo de trabajo del Laboratorio de Electroquímica Molecular de la Facultad de Química.*

## **AGRADECIMIENTOS**

*A Dios por la vida que me ha dado.*

*A mis padres: Manuel Ángel Gutiérrez y Juanita Meza por todo su apoyo incondicional y por todas las cosas que hemos vivido juntos.*

*A mi hermano por ser un apoyo muy importante en mi vida*

*Gracias familia por ser esa luz en mi vida que me guía día a día.*

*A Oscar por todas las cosas que hemos compartidos juntos y porque me haces muy feliz.*

*A mis fieles amigos Mariana Saldivar y Oscar Sotomayor, por que después de tanto tiempo me siguen brindando su amistad.*

*A todos mis amigos de la facultad Adriana Licon, Karen Martínez, Gerardo Hernandez, Elisa Collado y... la lista es muy grande, todos los demás que se consideran mis amigos realmente lo son.*

# CONTENIDO

- I. ÍNDICE DE FIGURAS
- II. GLOSARIO
- III. INTRODUCCIÓN

## CAPTITULO 1

### 1. ANTECEDENTES

1.1 Actividad biológica de los compuestos nitro.	1
1.2 Electroquímica de los compuestos nitro.	3
1.3 Química ácido-base en acetonitrilo.	4
1.4 Fundamentos de Voltamperometría Cíclica.	6
1.5 Cronoamperometría.	15
Objetivo Principal y Objetivos Particulares.	18
Hipótesis	19

## CAPITULO 2

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Propiedades Físicoquímicas de los ácidos (N-[3-(X-nitrofenil)-(2E)-propenil]-4 aminobutanóicos).	20
2.2 Equipo y material empleado.	21
2.3 Reactivos	22
2.4 Metodología	23

## CAPITULO 3

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Comportamiento electroquímico de los compuestos nitro en ausencia de donadores de protones.	24
3.2 Comportamiento electroquímico de los compuestos nitro en presencia donadores internos de protones.	28
3.3 Influencia del nivel de acidez sobre los mecanismos de electrorreducción de compuestos nitro.	
3.3.1. Presencia de agentes básicos.	35
3.3.2 Comportamiento electroquímico de las nitrogabacinamamidas en presencia de sistemas amortiguadores del nivel de acidez.	40
3.4 Voltamperometría de corriente muestreada.	47
3.4.1 Presencia de agentes básicos.	51
3.4.2 Presencia de sistemas amortiguadores del nivel de acidez.	62
CONCLUSIONES	70
PERSPECTIVAS	72
REERENCIAS	73



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Señal de excitación típica para voltamperometría cíclica en forma de onda triangular.	8
<b>Figura 1.2</b> Voltamperograma para el $K_3Fe(CN)_6$ 6mM en $KNO_3$ 1M, electrodo de platino y ESC como referencia, velocidad de barrido 50 mV/s.	9
<b>Figura 1.3</b> Señal de excitación en cronoamperometría.	16
<b>Figura 1.4</b> Cronoamperograma. (Respuesta: corriente-tiempo)	16
<b>Figura 1.5</b> Voltamperometría de corriente muestreada	17
<b>Figura 2.1</b> Arreglo de un sistema de tres electrodos.	21
<b>Figura 3.1.</b> Voltamperograma cíclico de nitrobenceno 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo., a $E\lambda = -2.02$ b $E\lambda = -1.3$ . Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido $0.1\text{ Vs}^{-1}$	25
<b>Fig 3.2.</b> Voltamperograma cíclico de <i>o</i> -NIC 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo, a $E\lambda = -1.7$ b $E\lambda = -1.2$ . Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido $0.1\text{ Vs}^{-1}$	26
<b>Fig 3.3.</b> Voltamperograma cíclico de <i>o</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo, a $E\lambda = -1.69$ b $E\lambda = -0.95$ c $E\lambda = -1.3$ Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido $0.1\text{ Vs}^{-1}$	29
<b>Fig 3.4.</b> Voltamperograma cíclico de <i>o</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido $0.1\text{ Vs}^{-1}$	33
<b>Fig 3.5.</b> Voltamperograma cíclico de <i>m</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido $0.1\text{ Vs}^{-1}$	34
<b>Fig 3.6.</b> Voltamperograma cíclico de <i>p</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido $0.1\text{ Vs}^{-1}$	34
<b>Fig 3.7.</b> Voltamperograma cíclico de <i>m</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido $0.1\text{ Vs}^{-1}$ .	36
<b>Fig 3.8.</b> Voltamperograma cíclico de <i>o</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo.	36

Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

**Fig 3.9.** Voltamperograma cíclico de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. 37

Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

**Fig 3.10.** Voltamperograma cíclico de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. 38

Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

**Fig 3.11.** Voltamperograma cíclico de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. 39

Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

**Fig 3.12.** Voltamperograma cíclico de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. 39

Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

**Fig 3.13.** Voltamperograma cíclico de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz + 50mM HBz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup> 41

**Fig 3.14.** Voltamperograma cíclico de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz + 50mM HBz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup> 42

**Fig 3.15.** Voltamperograma cíclico de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz + 50mM HBz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup> 42

**Fig 3.16.** Voltamperograma cíclico de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen + 50mM PhenH. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup> 45

**Fig 3.17.** Voltamperograma cíclico de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen + 50mM PhenH. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup> 45

**Fig 3.18.** Voltamperograma cíclico de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen + 50mM PhenH. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup> 46

**Figura 3.19.** Voltamperograma cíclico de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz + 50mM HBz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup> 48

<b>Fig 3.20.</b> Cronoamperograma (densidad de corriente vs tiempo)	49
<b>Fig 3.21.</b> Modelo de la doble capa	50
<b>Fig 3.22.</b> Curva de corriente muestreada de <i>o</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y <i>o</i> -NG 1mM en TFBTEA+ 50 mM de TEABz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs <sup>-1</sup>	51
<b>Figura 3.23.</b> Curva de corriente muestreada de <i>p</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y <i>p</i> -NG 1mM en TFBTEA+ 50 mM de TEABz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs <sup>-1</sup>	53
<b>Figura 3.24.</b> Curva de corriente muestreada de <i>m</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y <i>m</i> -NG 1mM en TFBTEA+ 50 mM de TEABz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs <sup>-1</sup>	54
<b>Figura 3.25.</b> Gráfica ln (ilim-idif) vs E, de <i>o</i> -NG+TEABZ.	56
<b>Figura 3.26.</b> Curva de corriente muestreada de <i>o</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y <i>o</i> -NG 1mM +50mM de TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs <sup>-1</sup>	59
<b>Figura 3.27.</b> Curva de corriente muestreada de <i>m</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y <i>m</i> -NG 1mM +50mM de TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs <sup>-1</sup>	59
<b>Figura 3.28.</b> Curva de corriente muestreada de <i>p</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y <i>p</i> -NG 1mM +50mM de TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs <sup>-1</sup>	60
<b>Figura 3.29.</b> Curva de corriente muestreada de <i>o</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50 mM TEABz +50 mM HBz . Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs <sup>-1</sup>	62
<b>Figura 3.30.</b> Curva de corriente muestreada de <i>m</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50 mM TEABz +50 mM HBz . Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs <sup>-1</sup>	63
<b>Fig 3.31.</b> Curva de corriente muestreada de <i>p</i> -NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs <sup>-1</sup>	64

**Fig 3.32.** Curva de corriente muestreada de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50 mM TEAPhen +50 mM PhenH . Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup> 66

**Figura 3.33.** . Curva de corriente muestreada de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50 mM TEAPhen +50 mM PhenH . Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup> 66

**Fig 3.34.** Curva de corriente muestreada de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50 mM TEAPhen +50 mM PhenH . Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup> 67

**Figura 3.35.** Curva de corriente muestreada de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + TEA Phen 50 mM / PhenH 50mM y *o*-NG + TEABz 50mM HBz 50mM. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup> 68

## GLOSARIO

$\mu\text{A}$	Microamperios
$\text{Vs}^{-1}$	Volts por segundo
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
$E_{\text{pa}}$	Potencial de pico anódico
$E_{\text{pc}}$	Potencial de pico catódico
$E_i$	Potencial de inicio
$E_f$	Potencial final
$E_\lambda$	Potencial de cambio
$i_{\text{pa}}$	Corriente de pico anódico
$i_{\text{pc}}$	Corriente de pico catódico
$\text{pK}_a$	Menos logaritmo de la constante de acidez
$\text{pK}_i$	Menos logaritmo de la constante de autodisociación de los disolventes
TBFTEA	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio
TEABz	Benzoato de tetraetilamonio
TEAPhen	Fenolato de tetraetilamonio
<i>o</i> -NIC	<i>o</i> -nitroisobutilcinamamida
<i>o</i> -NG	<i>o</i> -nitrogabacinamamida
<i>m</i> -NG	<i>m</i> -nitrogabacinamamida

## INTRODUCCIÓN

Los compuestos nitro participan de manera importante en diversos procesos bioelectroquímicos donde la actividad de éstos compuestos no sólo involucra la transferencia de electrones sino también la transferencia de protones. Los compuestos nitro se encuentran vinculados a procesos enzimáticos, en los cuales la transferencia de electrones y la reducción bioelectroquímica se lleva a cabo en una gran variedad de ambientes biológicos, que van desde condiciones cercanas a un medio aprótico, membranas lipofílicas, hasta condiciones marcadamente próticas, citoplasma celular, . La actividad de estos compuestos, depende de sus características estructurales, en particular, de la presencia y tipo de donadores internos de protones, de las propiedades ácido-base de los intermediarios electrogenerados, así como de las condiciones del medio de reacción, por ejemplo la presencia y el tipo de donadores externos de protones.

El estudio del comportamiento electroquímico de los compuestos nitro, con respecto a la influencia de cambios en el nivel de acidez en disolventes no acuosos, tiene una gran importancia ya que la actividad biológica de estos compuestos se relaciona de manera muy cercana a la formación de su correspondiente anión radical, de manera que el desarrollo de sistemas amortiguadores homogéneos del nivel de acidez en disolventes no acuosos es necesario para poder estabilizar y estudiar los diferentes intermediarios electrogenerados. Además, el manejo del nivel de acidez en disolventes no acuosos, permite simular las diversas condiciones medioambientales que se pueden encontrar en los sistemas biológicos.

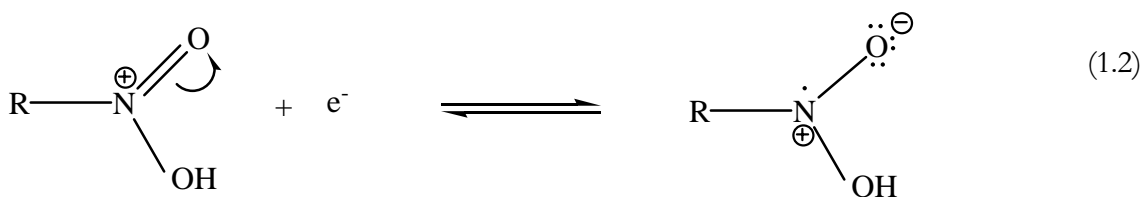
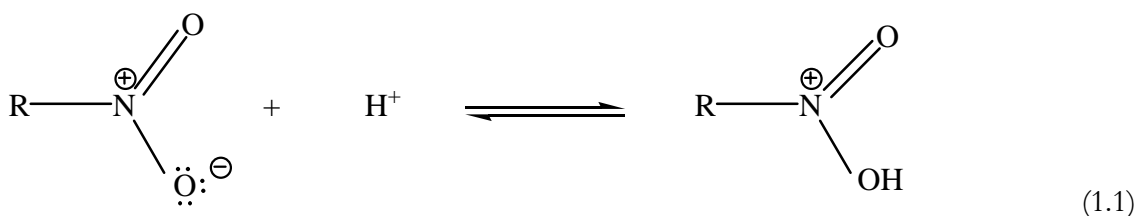
En este trabajo, se analizaron los procesos de reducción de compuestos nitro en ausencia de donadores internos y externos de protones. Para analizar posteriormente, el efecto que tiene la presencia de donadores internos de protones en el comportamiento electroquímico de compuestos nitro en este caso nitrogabacinamidas. También se analizó la influencia que tiene la presencia de donadores externos de protones que cambian el nivel de acidez en el medio electrolítico, sobre los mecanismos de electrorreducción estos compuestos.

# 1. ANTECEDENTES

## 1.1 ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE LOS GRUPOS NITRO.

Dentro de los compuestos farmacológicamente activos existe un gran número de ellos que poseen un grupo nitro aromático dentro de su estructura, el modo de acción de estos fármacos está relacionado con la capacidad de experimentar la reducción del grupo nitro, siendo éste metabolizado a las aminas correspondientes vía la formación del anión radical nitro y los intermediarios nitroso e hidroxilamina. Se sabe que la actividad biológica de los nitrocompuestos no se debe a los productos finales de la reducción sino a la formación de intermediarios, posiblemente radicales libres<sup>i</sup>.

Los procesos de reducción de los compuestos nitro pueden llegar a ser muy complejos, debido a que el grupo nitro es capaz de aceptar hasta seis electrones para completar su reducción a la amina correspondiente.<sup>ii,iii</sup>







## 1.2 ELECTROQUÍMICA DE LOS GRUPOS NITRO.

La reducción electroquímica de los compuestos nitroaromáticos, ha sido estudiada con el objetivo de elucidar el mecanismo de reacción correlacionando los cambios en el comportamiento electroquímico del sistema con los cambios de acidez en el medio<sup>iv</sup>. Se ha realizado estudios en disolventes no acuosos con la adición de donadores de protones de diversa fuerza ácida<sup>v</sup> con lo cual se ha encontrado que la reducción de estos compuestos depende de manera importante de la naturaleza del medio de reacción y de la estructura del nitrocompuesto.

Saveant y colaboradores<sup>vi</sup> estudiaron el sistema *o*-nitrofenol en medio aprótico sin control del nivel de acidez, encontrando complicaciones en la cinética de la reacción debido a la presencia de reacciones de autoprototonación.

En diversos estudios de voltamperometría de varios compuestos nitro, se ha establecido que en medios próticos, se puede presentar una o dos ondas de reducción, dependiendo de las condiciones del medio de trabajo. La primera onda se ha asignado a la reducción del grupo nitro, vía la adición de cuatro electrones y cuatro protones para dar lugar a la formación de la hidroxilamina correspondiente. Para la segunda onda de reducción se ha propuesto un mecanismo de reducción que involucra la adición de dos electrones y dos protones a la hidroxilamina para generar la amina.<sup>vii</sup>

La reducción electroquímica de los compuestos nitro depende de las condiciones del medio de reacción, en particular de las condiciones ácido base. Para entender el efecto que tiene el nivel de acidez sobre la reducción de estos compuestos, es necesario conocer las propiedades ácido-base del acetonitrilo, ya que éste último representa en gran medida el medio de reacción presente en los equilibrios analizados en este trabajo.

### 1.3 QUÍMICA ÁCIDO-BASE EN ACETONITRILLO

La química ácido-base en acetonitrilo ha sido estudiada por varios investigadores desde los años setenta, algunos de los más importantes Kolthoff<sup>viii,ix</sup> y Coetzee<sup>x,xi</sup>. El acetonitrilo como disolvente tiene características muy importantes dentro de la electroquímica, una de ellas es su carácter muy débilmente donador de protones,<sup>xii</sup> por lo cual se le considera un disolvente aprótico, sin embargo dado que se puede establecer para este disolvente una reacción de autodisociación, en realidad se trata de un disolvente anfiprótico<sup>xiii</sup>. Ésta característica es de particular interés ya que les confiere cierta estabilidad a diversas especies químicas que no pueden generarse en medios próticos. Una ventaja muy importante que ofrece el acetonitrilo, es la solubilización de diversos compuestos orgánicos que son insolubles en agua.

El acetonitrilo tiene una basicidad muy baja y sus propiedades ácidas son prácticamente despreciables, a pesar de ello la especie  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$  es estable en solución, por otro lado la base conjugada del acetonitrilo es una especie sumamente inestable, razón por la cual los aspectos cuantitativos de su equilibrio de autodisociación son controversiales.

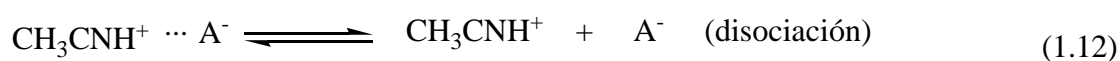
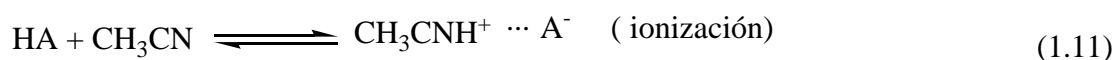


(1.10)

Debido a esto, el valor inicialmente calculado para la constante de autoionización del acetonitrilo ( $\text{pK}_i = 28.5^{\text{xiv}}$ ) se recalculó más tarde obteniéndose un valor de  $\text{pK}_i = 32.2^{\text{xv}}$ . Este valor de  $\text{pK}_i$  puede ser tomado como una constante de autoionización

operacional para las mejores condiciones experimentales obtenibles. Por lo tanto, la escala del nivel de acidez del acetonitrilo puede extenderse de 0 a 32.2 unidades para fines prácticos. Tomando en cuenta que el concepto ácido-base más utilizado cuando se habla de acetonitrilo, es el de Brønsted el cual define un ácido como un donador de protones y a una base como un aceptor de protones<sup>xvi</sup>.

En los disolventes que son débilmente básicos, como el acetonitrilo, los ácidos sufren un proceso de ionización, seguido de uno de disociación:



## 1.4 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La electroquímica es una técnica electroanalítica que ha servido como herramienta para el estudio de sistemas químicos y para la síntesis de una gran cantidad de productos. La aplicación de la electroquímica como herramienta requiere del entendimiento de los principios fundamentales de las reacciones que ocurren en el electrodo así como de las propiedades eléctricas de la interfase electrodo-solución.

Las reacciones de electrodo más simples son aquellas en las cuales su cinética de transferencia electrónica y las reacciones químicas asociadas son muy rápidas comparadas con otros procesos de transferencia de masa. Los procesos de transferencia de masa juegan un papel muy importante en la dinámica de los procesos electroquímicos, esta transferencia se refiere al movimiento de material desde una zona dentro de la solución a otra.

Existen tres modos de transferencia de masa:

1.- Difusión: Movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de potencial químico. (Gradiente de concentración).

2.- Migración: Es el movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico. (Gradiente de potencial eléctrico).

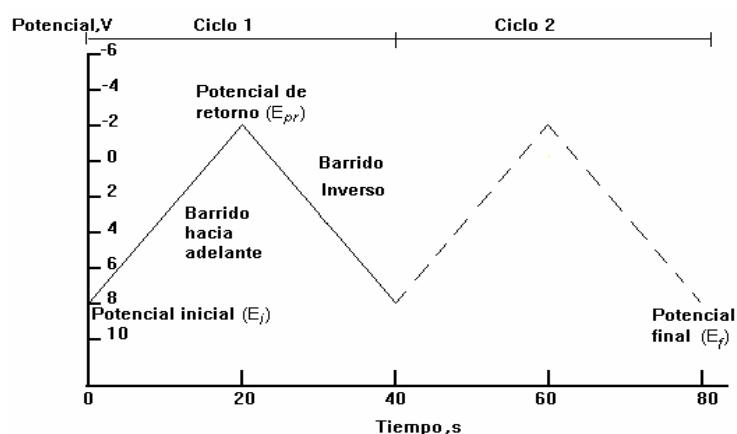
3.- Convección: Transporte hidrodinámico, se refiere al movimiento de una sustancia por agitación.

La difusión lineal se considera el principal transporte de masa, como resultado de un gradiente de concentración establecido entre la superficie del electrodo y el resto de la solución.

Para eliminar el transporte de masa por convección sólo se requiere mantener a la solución en reposo (sin agitación) y a temperatura constante. El transporte migracional resulta más complicado de eliminar, para ello se agrega en exceso una sal inerte (electrolito soporte) a la solución que contiene a la especie iónica que reacciona en el electrodo polarizado, de manera que el campo eléctrico que se genera en el electrodo se disipa sobre la solución y no sólo sobre la especie electroactiva. De esta manera la adición de un electrolito soporte elimina el transporte de masa por migración de carga y así la difusión es el único modo de transferencia de masa<sup>xvii</sup>.

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroanalíticas más versátiles que existen para el estudio de las especies electroactivas y se considera como uno de los primeros análisis electroquímicos que se debe realizar para el estudio de diferentes compuestos orgánicos, inorgánicos, complejos de coordinación<sup>xviii</sup>, materiales biológicos y superficies de electrodo. Ésta técnica resulta muy útil para determinar parámetros termodinámicos que aportan información sobre los mecanismos de reacción en los sistemas de óxido-reducción.

La voltamperometría cíclica consiste en aplicar un potencial como señal de excitación en forma de onda triangular (**Figura 1.1**) de un barrido de potencial impuesto a un electrodo de trabajo con respecto al tiempo y se mide respecto a un electrodo de referencia. Ésta señal de excitación puede tener uno o más ciclos que tienen un potencial de inicio ( $E_i$ ), potencial de retorno ( $E_\lambda$ ) y un potencial final ( $E_f$ ).



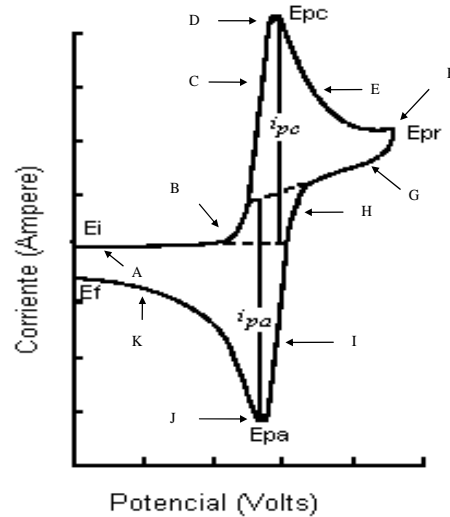
**Figura 1.1** Señal de excitación típica para voltamperometría cíclica en forma de onda triangular.

La señal de respuesta es la corriente generada como consecuencia de la señal de excitación, en este caso la diferencia de potencial aplicada. Una manera usual de representar los voltamperogramas es mediante las curvas de corriente versus potencial, sin embargo, como la diferencia de potencial aplicada es proporcional al tiempo a veces se suelen expresarse como dependientes del tiempo.

Un voltamperograma nos permite conocer el comportamiento electroquímico de un compuesto, analizando los picos de corriente anódica como resultado de los procesos de oxidación y los picos de corriente catódica como resultado de los procesos de reducción. Cabe mencionar que esta técnica no sólo nos proporciona información sobre la termodinámica de los procesos redox sino también nos proporciona información

importante sobre la cinética de las reacciones de transferencia de electrones y de las reacciones químicas acopladas.

A continuación, se representa un voltamperograma típico para el sistema  $K_3Fe(CN)_6$ .



**Figura 1.2** Voltamperograma cíclico para el  $K_3Fe(CN)_6$  6mM en  $KNO_3$  1M, electrodo de platino y ESC como referencia, velocidad de barrido 50 mV/s.

En la figura anterior, se observa que cuando el barrido de potencial se dirige hacia valores negativos en este caso, menores a 0.4 V, se genera una corriente catódica como se indica en el punto B la cual corresponde al siguiente proceso en el electrodo:



La corriente catódica se incrementa rápidamente como se observa entre el punto B y D hasta que la concentración de  $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$  sobre la superficie del electrodo se agota, generando así el pico catódico D, a partir de este punto se observa una disminución en la



corriente hasta llegar al punto G este comportamiento obedece al agotamiento del ión  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  en la solución circundante al electrodo debido a su conversión electrolítica a  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ . A partir del punto F se invierte la dirección del barrido de potencial, en este punto el potencial es lo suficientemente negativo como para reducir  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  por ello es que la corriente catódica continúa aun cuando el barrido de potencial se está haciendo en sentido positivo. Por otra parte, la acumulación del ión  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  como producto de la reducción, ahora es oxidado mediante el siguiente proceso:



(1.14)

Esto genera una corriente anódica hasta el pico anódico J a partir del cual se observa una disminución considerable en la corriente, como resultado del agotamiento de la especie  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  en la solución circundante al electrodo como consecuencia del proceso de oxidación.

De acuerdo a lo anterior, se observa que durante el barrido hacia potenciales negativos, el  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  se genera electroquímicamente a partir de la reducción de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  generando una corriente catódica como respuesta de este proceso; durante el barrido en sentido positivo el  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  se oxida para regenerar el  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ .

La ecuación fundamental que relaciona el potencial aplicado al electrodo y las concentraciones de las especies oxidantes y reductoras en la superficie de éste a una temperatura de 298.15K es la ecuación de Nernst<sup>xx</sup>:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[O]_s}{[R]_s}$$

Ec (1.15)

Donde **E** es el potencial aplicado al electrodo, **E°** es el potencial formal de reducción del par rédox, **n** es el número de electrones presentes en la semirreacción, **[O]<sub>s</sub>** y **[R]<sub>s</sub>** son las concentraciones sobre la superficie del electrodo tanto de la especie oxidante como de la especie reductora. La variación de la relación **[O]<sub>s</sub> / [R]<sub>s</sub>** como una función de E es la base de todos los métodos voltamperométricos.

Los parámetros importantes de un voltamperograma cíclico son las magnitudes de la corriente de pico anódico (**i<sub>pa</sub>**) y de pico catódico (**i<sub>pc</sub>**), el potencial de pico anódico (**E<sub>pa</sub>**) y de pico catódico (**E<sub>pc</sub>**). Un par rédox electroquímicamente reversible, es aquel par en el cual ambas especies intercambian electrones rápidamente con el electrodo de trabajo. El potencial de media onda **E<sub>1/2</sub>** para un par reversible está representado mediante la siguiente expresión:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \text{Ec (1.16)}$$

El número de electrones transferidos (**n**) para un par reversible puede ser determinado mediante la separación entre los potenciales de pico anódico y de pico catódico.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong 0.056/n \quad \text{Ec (1.17)}$$

El parámetro anterior  $\Delta E_p$  se considera criterio de reversibilidad<sup>xxi</sup>, por lo que una transferencia monoelectrónica como la que se lleva a cabo durante la reducción de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  a  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$  se obtendrá un valor de  $\Delta E_p \cong 0.056$

La corriente de pico es otra de las características importantes para un sistema reversible, de acuerdo con la ecuación de Randles-Sevcik,<sup>xxii</sup> existe una dependencia lineal entre la intensidad de corriente de pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o \quad \text{Ec (1.18)}$$

Donde  $i_p$  es la corriente de pico (amperes),  $n$  es el número de electrones transferidos,  $A$  es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D_o$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C_o$  es la concentración ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), y  $v$  es la velocidad de barrido ( $\text{V}/\text{s}$ ).

Los valores de  $i_p$  para pico el anódico y el pico catódico son idénticos para un sistema reversible esto es:

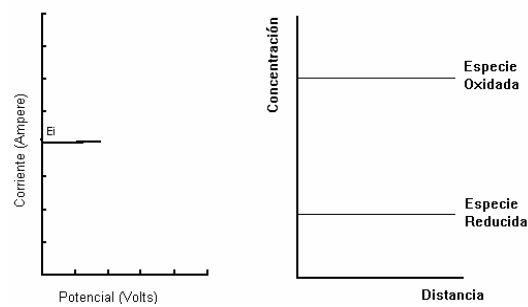
$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$$

Ec (1.19)

Sin embargo, esta relación de corrientes puede ser influenciada por reacciones químicas acopladas al proceso del electrodo. La irreversibilidad electroquímica se origina por el lento intercambio electrónico de las especies rédox con el electrodo de trabajo.

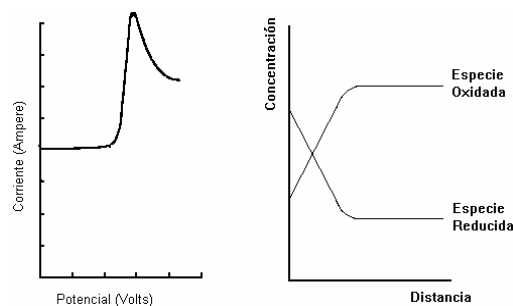
Como se muestra en la ecuación de Randles-Sevcik, la corriente depende de la concentración de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo, en un voltamperograma clásico se presentan diferentes etapas<sup>xxiii</sup> (perfiles concentración-

distancia). Inicialmente se realiza un barrido hacia valores de potencial negativos, se parte de un potencial de inicio el cual no es lo suficientemente negativo como para reducir la especie electroactiva y en el cual, la concentración de ésta sobre la superficie del electrodo es prácticamente la misma que en el seno de la solución, de ésta manera la corriente como respuesta es prácticamente nula.



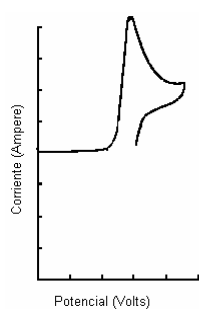
A

A medida que se avanza en el barrido, la diferencia de potencial es cada vez más lo suficientemente negativa como para reducir a la especie oxidada y la concentración de ésta sobre la superficie del electrodo comienza a decrecer, lo cual provoca la formación de un pico en la corriente de respuesta así como la caída de corriente, hasta un punto donde la corriente es nula.

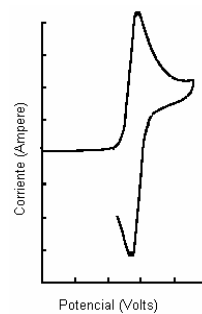
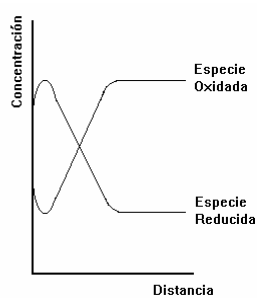


B

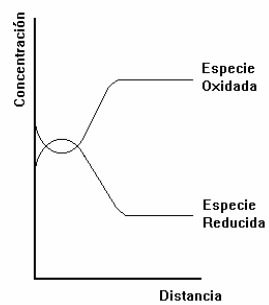
En este punto, la dirección del barrido se invierte y el electrodo de trabajo que anteriormente funcionaba como cátodo, ahora se convierte en ánodo y la diferencia de potencial se hace lo suficientemente positiva para oxidar a la especie reducida, la concentración de esta última sobre la superficie del electrodo, comienza a agotarse provocando un pico en la corriente anódica, la cual comienza a decaer rápidamente.



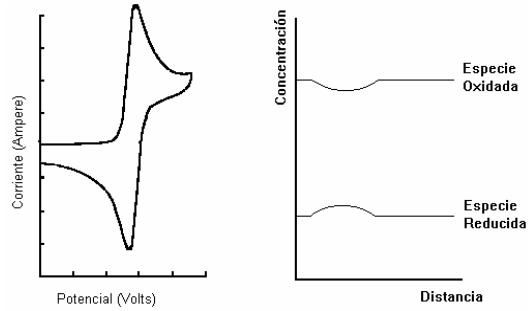
C



D



Se llega nuevamente a un punto de corriente nula y la concentración de la especie reducida llega prácticamente a las condiciones iniciales del sistema.

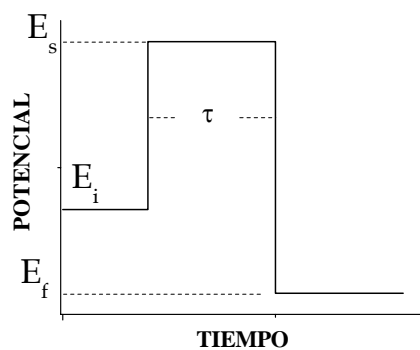


E

### 1.5 CRONOAMPEROMETRÍA

La cronoamperometría es una técnica electroquímica en la cual se monitorea la corriente respecto al tiempo. En cronoamperometría la señal de excitación<sup>xxiv</sup>, sobre la interfase electrodo-solución, como se muestra en la figura 1.3, consiste en un pulso de potencial desde un valor inicial  $E_i$  potencial de inicio, en el cual no existe una corriente debida a un proceso rédox, hasta un segundo potencial  $E_s$  cuyo valor es tal que toda la especie  $O$  en la superficie del electrodo es instantáneamente reducida a la especie  $R$ , proceso representado mediante la siguiente reacción:

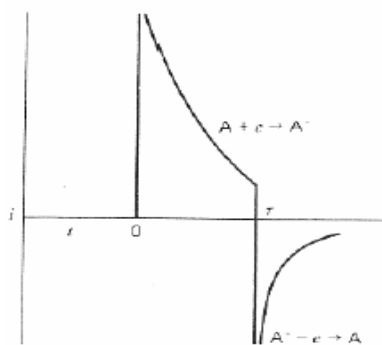




**Figura 1.3** Señal de excitación en cronoamperometría

El valor de potencial de  $E_s$ , se puede mantener hasta el final del experimento, o bien puede llevarse a otro valor de potencial como  $E_f$  después de un intervalo de tiempo  $\tau$ , ésta última manera de excitación es la que se emplea en la técnica de cronoamperometría de doble pulso. Cabe mencionar que el intervalo de tiempo  $\tau$ , generalmente depende de la información que se desee obtener de un determinado sistema. El potencial  $E_s$  se detiene invirtiendo su valor hasta un potencial  $E_f$ , donde la especie  $R$  es ahora oxidada para regenerar la especie  $O$  inicial.

A continuación se presenta un cronoamperograma de doble pulso.



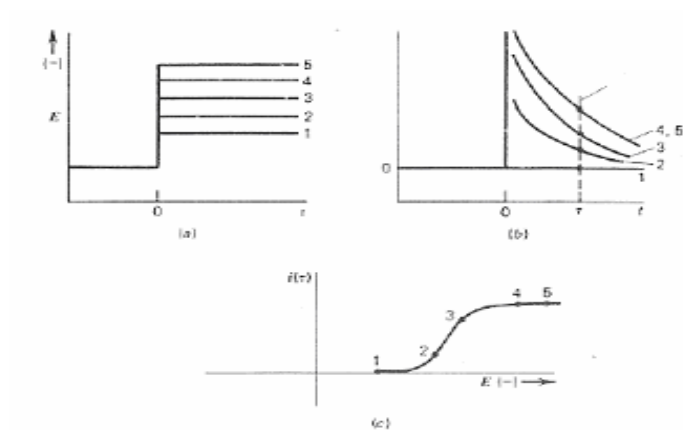
**Figura 1.4** Cronoamperograma. (Respuesta corriente-tiempo)

El cronoamperograma de doble pulso<sup>xxv</sup> está representado por la línea recta, mientras que la línea punteada muestra la respuesta de la señal de excitación para una solución que

contiene únicamente electrolito soporte. Como se puede observar en este caso, la corriente decae rápidamente en cuanto se aplica un valor de potencial. El pulso de potencial genera de manera instantánea una corriente como resultado de la reducción de **O** a **R**. Posteriormente, la corriente va cambiando conforme al proceso electroquímico. La corriente producida a un tiempo determinado depende de varios factores<sup>xxvi</sup>, como el número de electrones involucrados en el proceso redox (eq/mol), área del electrodo (cm<sup>2</sup>), coeficiente de difusión (cm<sup>2</sup>/s), cambio de la concentración de la especie **O** en función de su distancia respecto al electrodo, y también de la constante de Faraday (96,485 C/eq).

$$it = nFAD_0 \frac{(\partial C_0)}{(\partial x)} \quad x=0,t \quad \text{Ec (1.21)}$$

Si a un tiempo  $t$  se aplican diferentes pulsos de potencial como se muestra en la figura 1.5 a), es posible realizar un muestreo de la corriente a un tiempo fijo  $\tau$  para cada pulso de potencial. De esta manera si se grafica  $E$  vs  $i(\tau)$  se obtiene una curva de corriente muestreada como se presenta en la figura 1.5 c).



**Figura 1.5** Voltamperometría de corriente muestreada

<sup>i</sup> S.A. Özkan, Y. Özkan, K. Sentürk, J.Pharm. Biomed. Anal 17 (1998) 229.

<sup>ii</sup> D. Dumanovic, S. Perkucin, J. Volke, Talanta 18 (1971) 675.

<sup>iii</sup> D. Dumanovic, J. Ciric, Talanta 20 (1973) 525.



- 
- <sup>iv</sup> Zuman, P. and Fijalek, Z. J. Electroanal. Chem. 1990, 296, 583.
- <sup>v</sup> Smith, W.H. and Bard, A. J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 5203.
- <sup>vi</sup> Amatore, C.; Capobianco G.; Farnia, G.; Sandoná, G.; Saveant, J.M.; Severin, M. G. And Vianello, E. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 1815.
- <sup>vii</sup> de Silva, J. A. F.; Munno, N. and Strojny, N. J. Pharm. Sci. 1970, 59, 201.
- <sup>viii</sup> Kolthoff, I. M. Anal. Chem. 1974, 46, 1992.
- <sup>ix</sup> Kolthoff, I.M.; Bruckenstein, S.; Chantooni Jr., M.K. J. Am. Chem. Soc 1961, 83, 3927.
- <sup>x</sup> Coetzee, J.F. and Padmanabhan, G.R. J. Phys. Chem. 1962, 66, 1708.
- <sup>xi</sup> Coetzee, J.F. and Padmanabhan, G.R. J. Phys. Chem. 1965, 69, 3193.
- <sup>xii</sup> Kolthoff, I.M. Anal. Chem. 1974, 46, 1992.
- <sup>xiii</sup> Lagowski, J.J. The Chemistry of nonaqueous solvents. Volume III. p.13-14. Ed. Academic Press. 1970. New York.
- <sup>xiv</sup> Popovych, O., Tomkins, R.P.T. Nonaqueous Solution Chemistry. Ed. John Wiley & Sons. 1981. USA.
- <sup>xv</sup> Kolthoff, I.M. and Chantooni Jr., M.K. J. Phys. Chem. 1968, 72 2270.
- <sup>xvi</sup> Chang R. Química. p. 128. Ed. Mc Graw Hill. 2007. China.
- <sup>xvii</sup> Bard, A. J. and Faulkner, L. R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, p. 26, 27. Ed. John Wiley & Sons. 1980. USA.
- <sup>xviii</sup> Kissinger, Peter T., Heineman, William R. Cyclic Voltammetry. J. Chem. Educ. 1983, 60, 9.

- 
- <sup>xi</sup> Kissinger, P. T., Heineman W. Cyclic Voltammetry. J. Chem. Educ. 1983,60, N° 9,703
- <sup>xx</sup> Charlot G. Las reacciones electroquímicas, p.2,3. Ed. Toray-Masson. 1969. Barcelona, España.
- <sup>xxi</sup> Evans, D.; O'Connell, K.; Petersen, R and Kelly, M.Cyclic Voltammetry. J. Chem. Educ. 1983,60,291.
- <sup>xxii</sup> Fry, Albert J. Synthetic Organic Electrochemistry. Ed. Harper and Row, 1972.
- <sup>xxiii</sup> Kissinger, P.T., J. Chem. Educ., 1983,60,702.
- <sup>xxiv</sup> Kissinger, P. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.54-56. Ed. Marcel Dekker. 1984. USA.
- <sup>xxv</sup> Kissinger, P. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.56. Ed. Marcel Dekker. 1984. USA.
- <sup>xxvi</sup> Maloy J.T. Factors affecting the shape of the current-potential curves. Journal of Chemical Education 1983,60,286.

## **OBJETIVO GENERAL**

Conocer la influencia que tiene el nivel de acidez sobre los mecanismos de electroreducción de las *orto*, *meta* y *para*-nitrogabacinamidas, analizando su comportamiento electroquímico mediante las técnicas de cronoamperometría y voltamperometría de corriente muestreada.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Estudiar el comportamiento electroquímico de compuestos nitro en ausencia de donadores internos y externos de protones.
- Analizar el efecto que tienen los donadores internos de protones sobre el comportamiento electroquímico de las nitrogabacinamidas.
- Emplear agentes básicos así como sistemas amortiguadores del nivel de acidez, para conocer la influencia que tienen sobre la reducción de las nitrogabacinamidas.

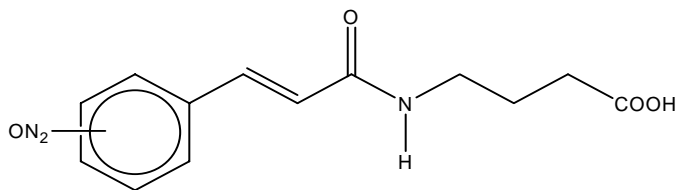
## **HIPÓTESIS**

“Durante la electroreducción de los compuestos nitro se genera una gran cantidad de intermediarios reactivos, entre los que se encuentran radicales neutros, radicales aniones y dianiones. Estas especies pueden intervenir en los procesos metabólicos de los seres vivos dentro de una gran variedad de medios ambientes con características diversas de propiedades ácido-base. La estabilidad de estos intermediarios reactivos depende en gran medida de sus características estructurales y de las características ácido-base del medio ambiente. Se puede proponer por lo tanto, que es posible estabilizar los diferentes intermediarios electrogenerados, así como modificar el mecanismo de electroreducción de los compuestos nitro por medio de la manipulación del nivel de acidez del medio electrolítico en forma similar a la que se presenta en los sistemas biológicos.”

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS ÁCIDOS (N-[3-(X-NITROFENIL)-(2E)-PROPENIL]-4 AMINOBUTANÓICOS).

Estructura:



Fórmula mínima



Peso molecular:

278 g/mol

#### ***o*-nitrogabacinamamida**

Punto de fusión: 179-180° C

Aspecto físico: Cristales ligeramente amarillos.

#### ***m*-nitrogabacinamamida**

Punto de fusión: 159-160° C

Aspecto físico: Cristales blancos

#### ***p*-nitrogabacinamamida**

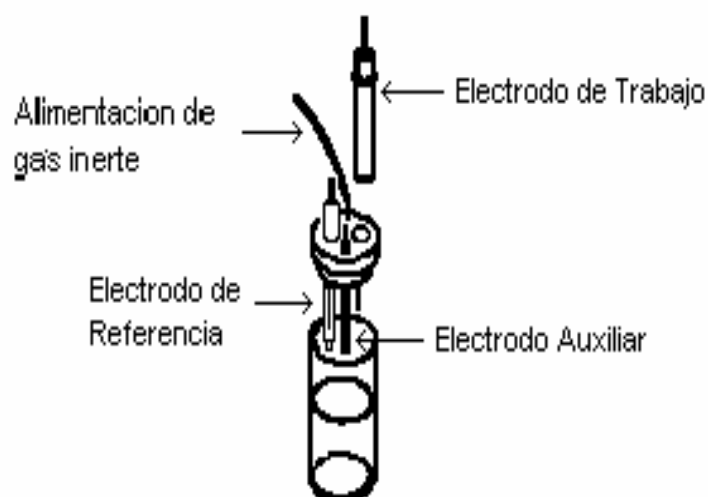
Punto de fusión: 187-188° C

Aspecto físico: Cristales ligeramente amarillos.

## 2.2 EQUIPO Y MATERIAL EMPLEADO

Los experimentos de voltamperometría cíclica, voltamperometría de corriente muestreada, fueron realizados en un analizador electroquímico AUTOLAB PGSTAT 100 conectado a una computadora personal para la adquisición y procesamiento de datos.

Se utilizó como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo de  $0.2827 \text{ cm}^2$  de superficie (BAS), un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de plata cloruro de plata (BAS), en un arreglo de tres electrodos como el que se muestra a continuación:

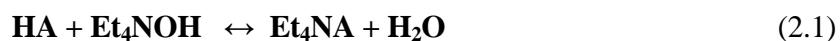


**Figura 2.1** Arreglo de un sistema de tres electrodos.

### 2.3 REACTIVOS

En este trabajo se estudiaron los siguientes nitrocompuestos: (ácidos N-[3-(X-nitrofenil)-(2E)-propenil]-4-aminobutanóicos, conocidos como: *o*-nitrogabacinamamida, *m*-nitrogabacinamamida y *p*-nitrogabacinamamida respectivamente. La pureza de estos compuestos se determinó por cromatografía en capa fina. La razón por la cual se eligieron a estos compuestos es debido a que la estructura de las nitrogabacinamamidas se ha relacionado con sistemas que pueden tener una posible actividad antichagásica.

Para el análisis de la influencia del nivel de acidez en el comportamiento electroquímico de las nitrogabacinamamidas, se emplearon las sales de fenolato y benzoato de tetraetilamonio, las cuales fueron sintetizadas mediante la reacción ácido-base:



El ácido conjugado se disolvió en una solución 1M de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) y se dejó reaccionar en el rotavapor durante tres horas a una temperatura de 40°C a una presión de 5 mmHg, transcurrido el tiempo de reacción se adicionaron aproximadamente 10 mL de acetona para generar un azeótropo con el agua remanente y así obtener un secado más eficaz. Se utilizó tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TFBTEA) (Aldrich 99.9% de pureza) como electrolito soporte, éste se recristalizó de acetona/hexano (10:1) y se usó carbón activado, posteriormente se secó en una estufa conectada al vacío por 24h a una temperatura de 60°C y de 5 a 6 horas en el rota vapor para ser colocado una vez más en la estufa bajo las condiciones antes mencionadas durante

un periodo de 24 horas antes de utilizarlo. Como disolvente aprótico se usó acetonitrilo previamente bidestilado sobre pentóxido de fósforo, para eliminar la humedad del disolvente.

## 2.4 METODOLOGÍA

Los experimentos se llevaron a cabo en un medio aprótico para lo cual se empleó una solución de TFBTEA 0.1M en acetonitrilo (medio electrolítico) al cual se le hizo pasar una corriente de nitrógeno durante un periodo de 30 minutos, después de comprobar la ausencia de procesos de oxido-reducción en el medio electrolítico se procedió a preparar las soluciones 1 mM de los analitos correspondientes a los cuales se les burbujeó nitrógeno durante 15 minutos antes de iniciar los experimentos.

Para el pulido del electrodo de trabajo de carbón vítreo, se preparó una pasta de alúmina (0.05 $\mu$  Buehler) con agua destilada, el electrodo se pulió con movimientos circulares durante 2 minutos antes de cada determinación. El electrodo de referencia se colocó en acetonitrilo durante 30 minutos antes de iniciar cada experimento, con la finalidad de minimizar el efecto de potencial de unión líquida que se origina en la interfase del electrodo cuando se ponen en contacto dos disoluciones distintas de electrolitos. El potencial de unión líquida representa una limitación importante para la exactitud de las medidas potenciométricas.

Para los cambios de acidez, se adicionaron los sistemas de amortiguamiento (fenolato de tetraetilamonio y benzoato de tetraetilamonio), al medio aprótico en una concentración de 50mM.



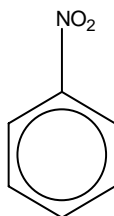


### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

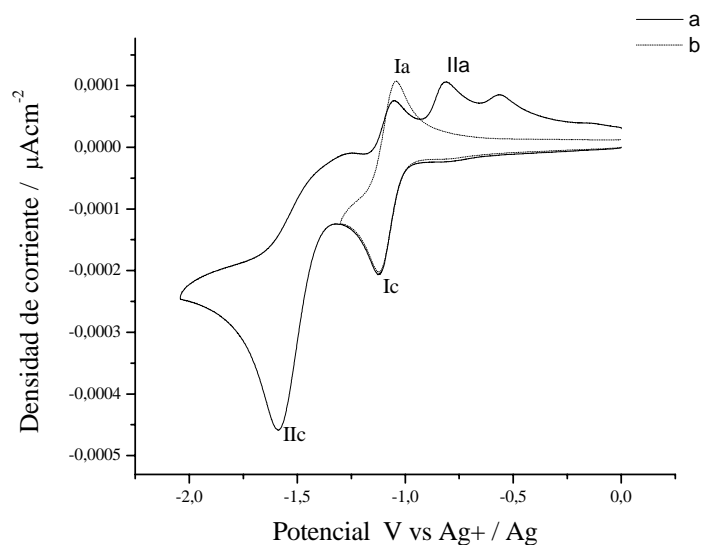
En este trabajo se estudió el efecto que tienen los donadores de protones, tanto internos como externos, sobre los mecanismos de electroreducción de las nitrogabacinamamidas, así como la influencia que tiene el nivel de acidez sobre dichos mecanismos.

#### 3.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS COMPUESTOS NITRO EN AUSENCIA DE DONADORES DE PROTONES.

El compuesto base para conocer el comportamiento electroquímico de un nitro aromático, es el nitrobeneno que en medio aprótico presenta dos ondas de reducción Ic y IIc con sus correspondientes ondas de oxidación Ia y IIa, como se puede observar en la figura 3.1.

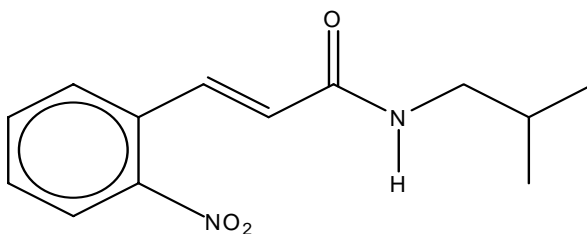


NITROBENCENO

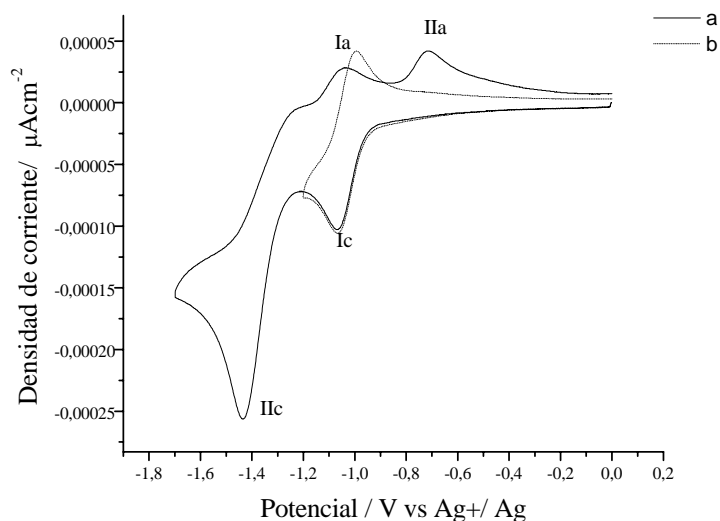


**Figura 3.1.** Voltamperograma cíclico de nitrobenzeno 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo., a ) $E_\lambda = -2.02$ ; b ) $E_\lambda = -1.3$ . Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$

Cuando tenemos el caso de un compuesto nitro aromático que carece de donadores internos de protones, como es el caso de las nitroisobutilcinamidas, el comportamiento electroquímico que presenta en medio aprótico es el siguiente:



ORTO-NITROISOBUTILCINAMAMIDA



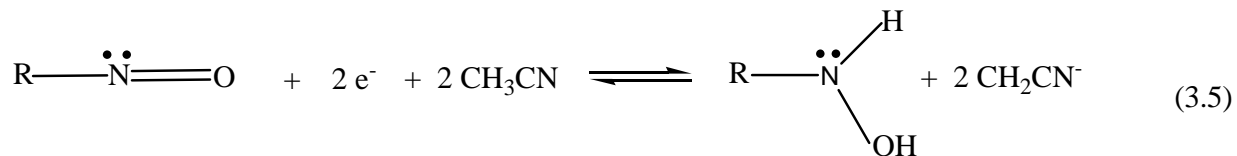
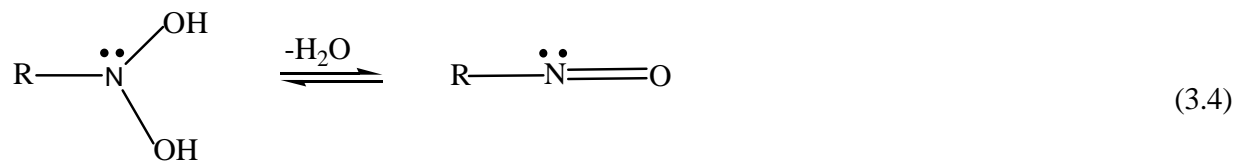
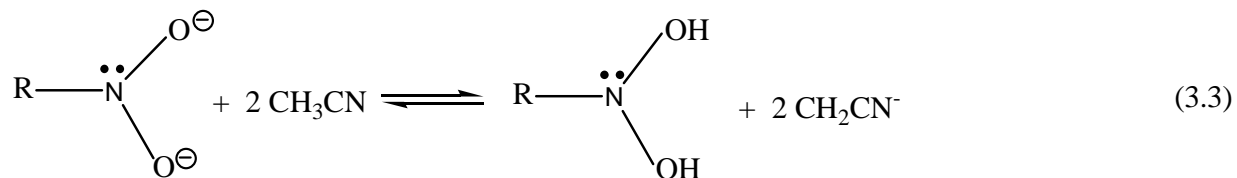
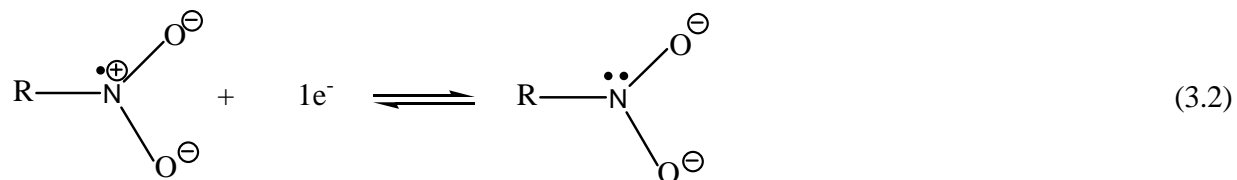
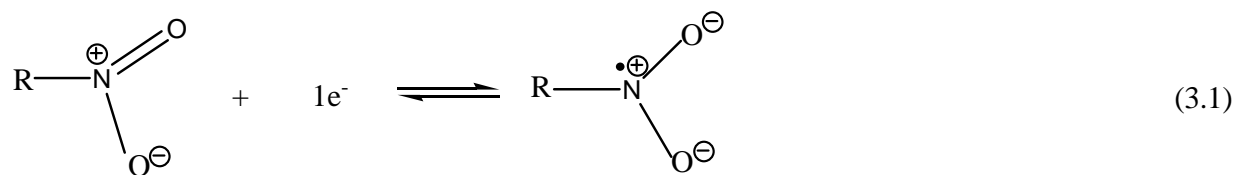
**Figura 3.2.** Voltamperograma cíclico de *o*-NIC 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo, a)  $E_{\lambda} = -1.7$ ; b)  $E_{\lambda} = -1.2$ . Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$

Comparando los voltamperogramas de ambos compuestos nitro, se observa en los dos casos la presencia de dos ondas de reducción con las mismas características, lo cual indica que a pesar de las diferencias estructurales de los dos compuestos, el comportamiento electroquímico que tienen entre sí, es muy similar siendo entonces el grupo nitro, la única especie electroactiva en los dos compuestos.

En ambos casos, la onda Ic posee características de una transferencia rápida y reversible de electrones esto es, la relación de corrientes de pico  $i_{pa}/i_{pc}$  es igual o cercana a la unidad y diferencia de potencial de pico anódico y catódico igual o cercano a  $0.060 \text{ V}$ , que corresponden a un proceso asociado a la transformación del grupo nitro en el anión radical nitro, lo cual concuerda con una transferencia reversible y rápida de electrones en medio aprótico.

La onda IIc corresponde a la reducción del anión radical, formado en la onda Ic, en la correspondiente hidroxilamina a través de múltiples pasos de transferencia de electrones y protones.

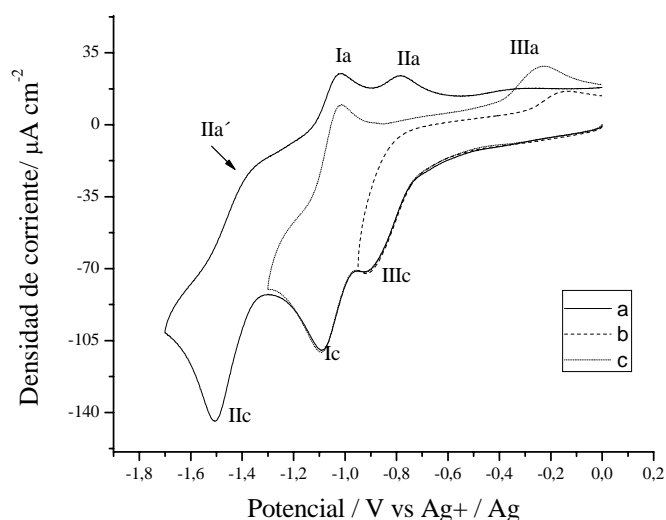
(Reacciones 3.1 a 3.5)



Este es un proceso de electroreducción irreversible que da lugar a la formación de la correspondiente hidroxilamina.

### **3.2 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS COMPUESTOS NITRO EN PRESENCIA DE DONADORES INTERNOS DE PROTONES.**

En contraste con las nitroisobutilcinamamidas, las nitrogabacinamamidas en medio aprótico, presentan tres ondas de reducción una de ellas con características de transferencia rápida y reversible de electrones y la otra con características de un proceso de electroreducción irreversible, éstas dos ondas son similares a las presentadas por los compuestos nitro que carecen de grupos donadores de protones en su estructura. Sin embargo, aparece una nueva onda de reducción a potenciales menos negativos que la onda Ic y al invertir el sentido del barrido de potencial en diferentes valores de  $E\lambda$  se establece la correspondencia de las tres ondas de reducción Ic, IIc y IIIc con las respectivas ondas de oxidación Ia, IIa, IIa' y IIIa.



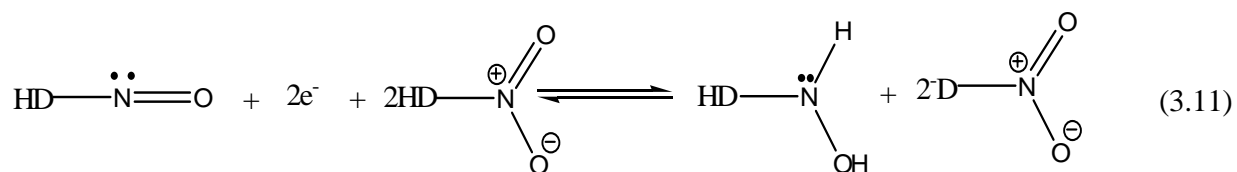
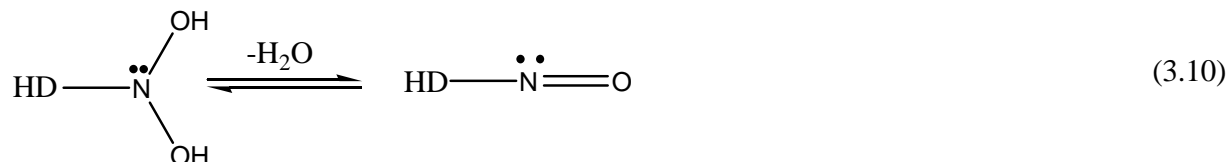
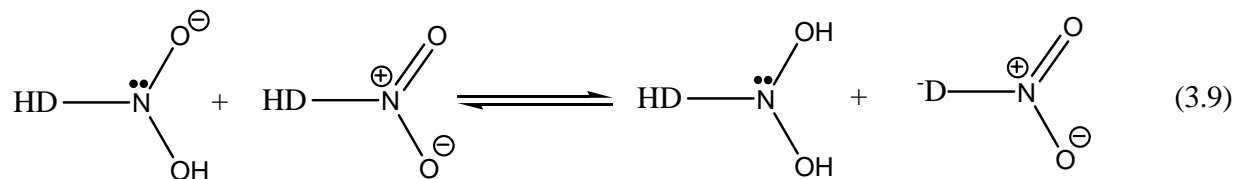
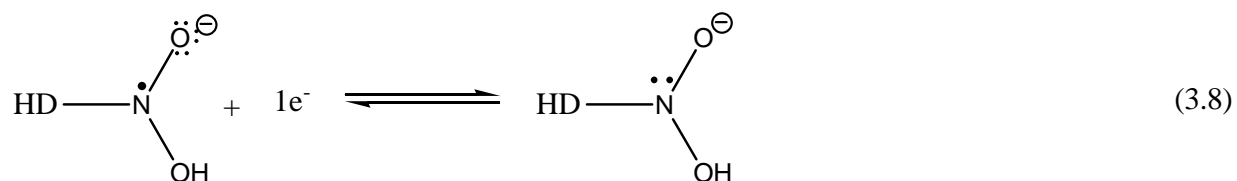
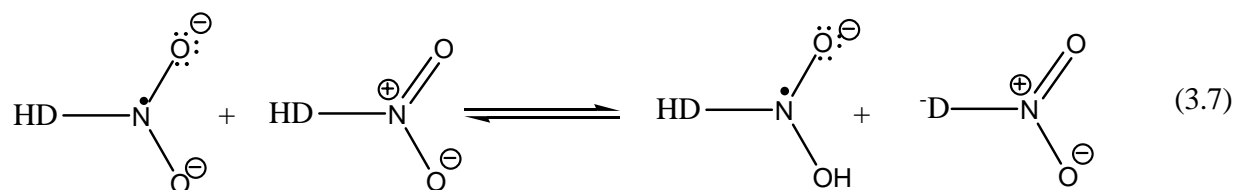
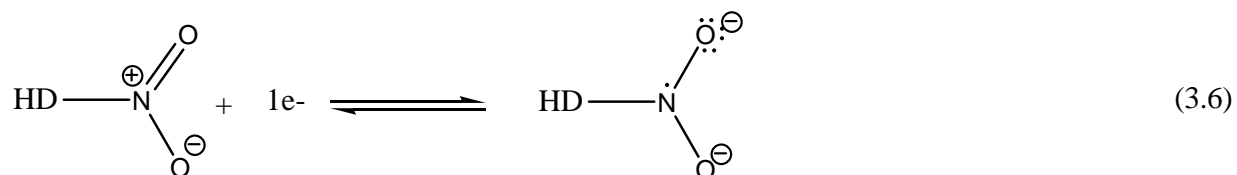
**Figura 3.3.** Voltamperograma cíclico de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo, a)  $E\lambda = -1.69$ ; b)  $E\lambda = -0.95$ ; c)  $E\lambda = -1.3$  Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$

La onda IIIc se debe entonces a la presencia del grupo donador de protones presente en la estructura de las nitrogabacinamidas, este proceso de reducción está asociado a una serie de transferencias de electrones acopladas a transferencias de protones.

Dentro de la estructura de las nitrogabacinamidas, existen dos grupos funcionales que pueden actuar como donadores de protones, por un lado el grupo carboxilo y por el otro el grupo amida. Sin embargo, éste último también se encuentra presente en la estructura de las nitroisobuticinamidas y el comportamiento electroquímico de éstas muestra que este grupo no posee propiedades ácidas apreciables en el medio.

De acuerdo con esto, se puede establecer que el donador de protones en las nitrogabacinamidas es el grupo carboxilo. El proceso de electroreducción que se lleva a cabo,

queda representado por el siguiente esquema de reacciones, siendo HD-NO<sub>2</sub> un compuesto nitro conteniendo un grupo donador de protones en su estructura.

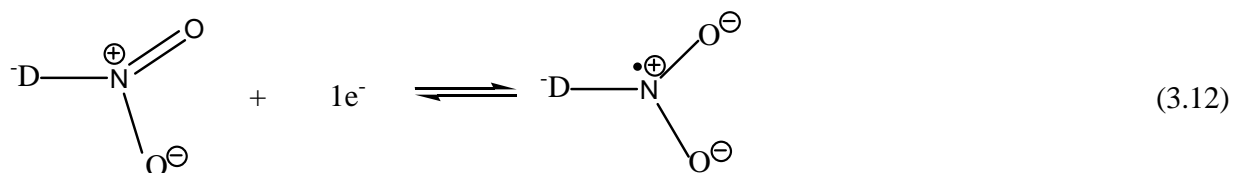




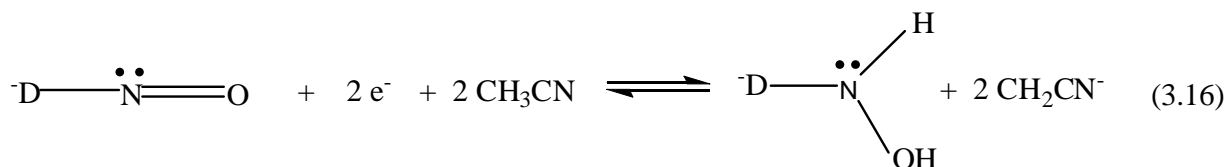
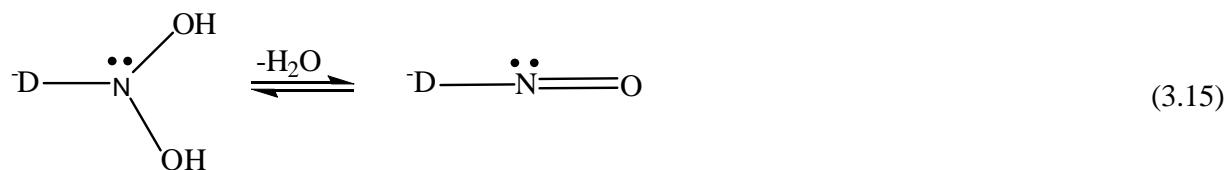
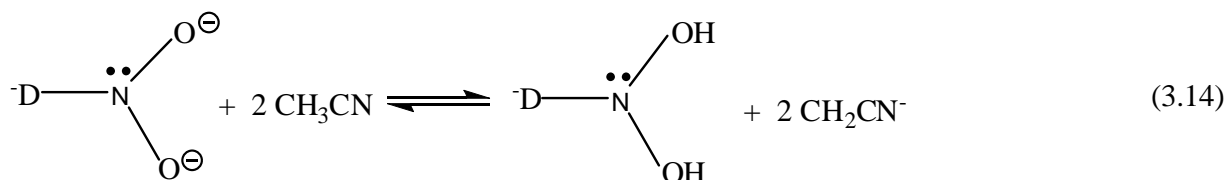
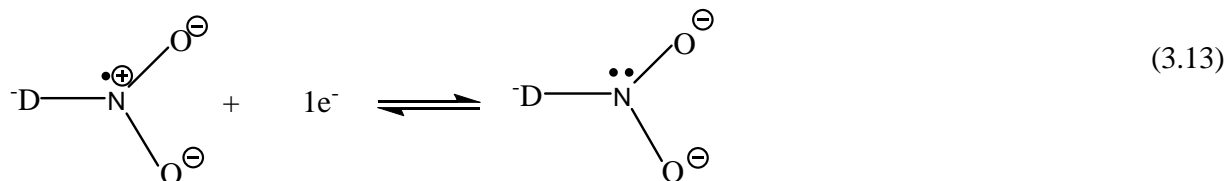
Como se observa en el anterior esquema de reacciones, una molécula de HD-NO<sub>2</sub> se reduce mientras que cuatro moléculas actúan como donadores de protones para llevar a cabo las reacciones de protonación intermolecular, esto provoca un aumento importante en la concentración interfacial de la base conjugada de las nitrogabacinamamidas, <sup>-</sup>D-NO<sub>2</sub>, como resultado de las reacciones de autoprotónación. Con la información anterior se puede establecer que la onda IIIc' corresponde a la transformación del compuesto nitro hasta la hidroxilamina y la onda de oxidación IIIa' corresponde a la oxidación de la hidroxilamina al compuesto nitroso.

La respuesta en el comportamiento electroquímico de los compuestos nitro, que poseen dentro de su estructura donadores de protones, ha sido estudiada previamente<sup>1</sup>; sin embargo para las ondas Ic' y IIc' sólo se ha mencionado que corresponden a la reducción de la base conjugada de los compuestos nitro que se produce como resultado de las reacciones de autoprotónación. De acuerdo con lo anterior, los mecanismo de reducción correspondientes a las ondas Ic' y IIc' pueden estar representados mediante los siguientes esquemas de reacciones.

La onda Ic' posee características de una transferencia rápida y reversible de electrones lo cual puede estar asociado a la reducción del grupo nitro de las nitrogabacinamamidas desprotonadas (<sup>-</sup>D-NO<sub>2</sub>) vía la adición de un electrón como se presenta en la siguiente reacción.



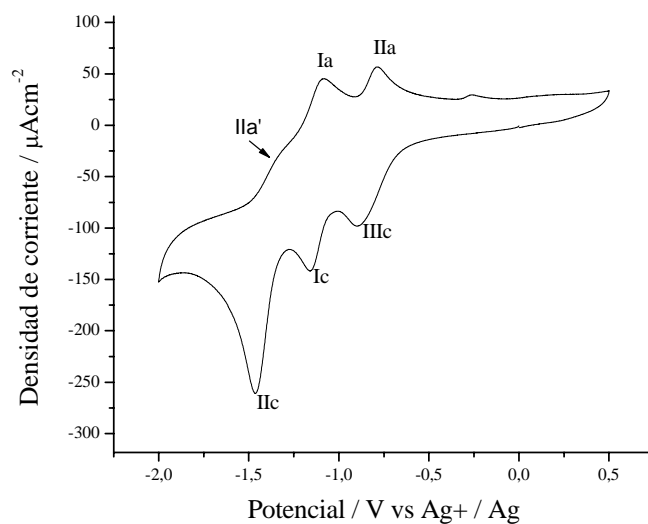
El trianión formado en la reacción anterior, no se protona en la interfase por lo que genera una onda reversible de oxidación Ia, a potenciales más negativos el trianión puede sufrir un nuevo proceso de reducción representado por la onda IIc que puede ser explicada mediante las siguientes reacciones.



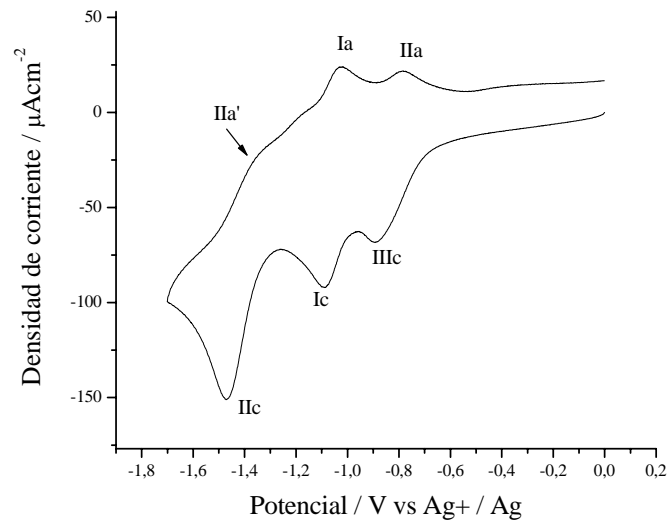
El trianión de la reacción 3.13 es un intermediario altamente básico que puede sustraer un protón de las moléculas del disolvente, como se observa en la reacción 3.14. De acuerdo con esto, las ondas de oxidación Ia y IIa corresponden a la oxidación de las especies químicas producidas en las reacciones 3.13 a 3.16.

Estos últimos cuatro equilibrios serán analizados más adelante, en presencia de especies ácidas y básicas.

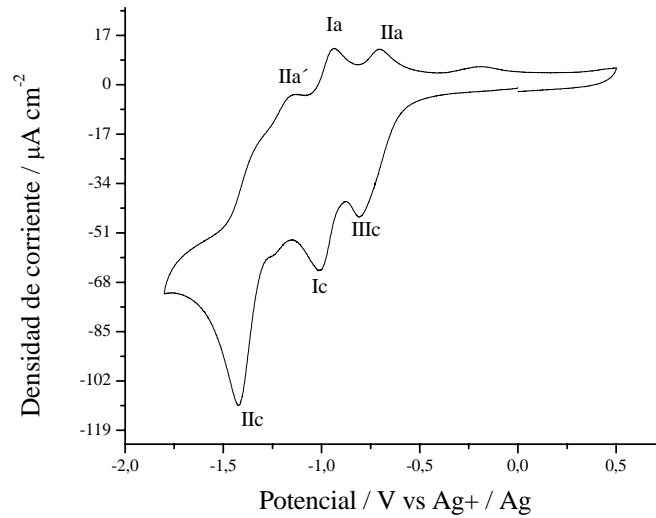
Un aspecto importante dentro del comportamiento electroquímico de las nitrogabacinamidas, es el potencial del pico catódico de la onda Ic, que varía hacia potenciales menos negativos cuando la posición del grupo nitro cambia de *orto*- a *meta* y *para* (valores de potencial  $-1.160$ ,  $-1.085$  y  $-1.019$ , respectivamente) sin embargo, ésta variación no está relacionada con el efecto electrónico de la posición del sustituyente ya que las posiciones *orto* y *para* son electrónicamente equivalentes.



**Figura 3.4.** Voltamperograma cíclico de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$



**Figura 3.5.** Voltamperograma cíclico de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$



**Figura 3.6.** Voltamperograma cíclico de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$

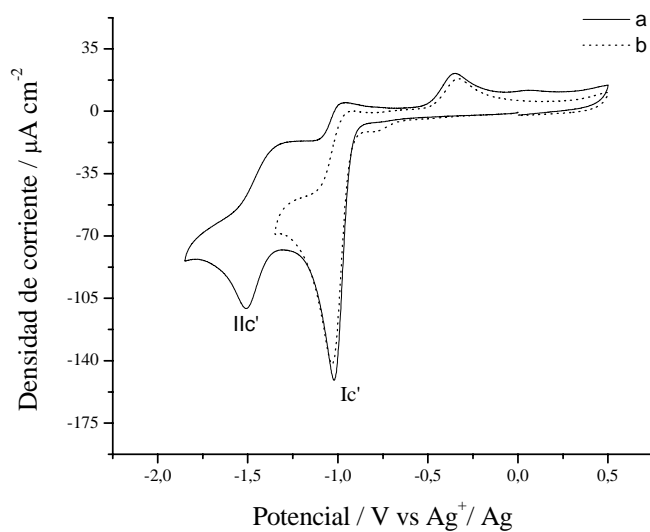
Los desplazamientos de potencial, pueden estar asociados con el hecho de que se evite una interacción con los protones olefínicos presentes dentro de la estructura de las nitrogabacinamamidas, y que por ello el grupo nitro en la posición *orto* tuviera que acomodarse fuera del plano del anillo.

### **3.3 INFLUENCIA DEL NIVEL DE ACIDEZ SOBRE LOS MECANISMOS DE ELECTORREDUCCIÓN DE COMPUESTOS NITRO.**

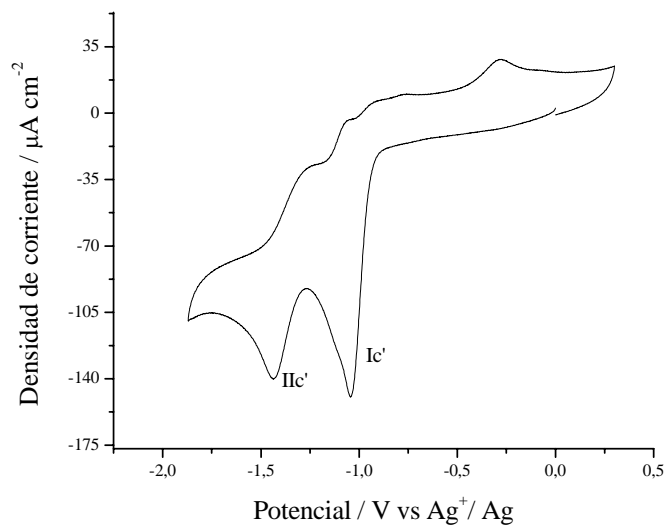
#### **3.3.1. Presencia de agentes básicos.**

La adición de agentes básicos al medio electrolítico, es una manera de tener control sobre las interacciones intermoleculares en los mecanismos de protonación. En el estudio de las nitrogabacinamamidas se emplearon agentes con diferente fuerza básica TEABZ y TEAPhen.

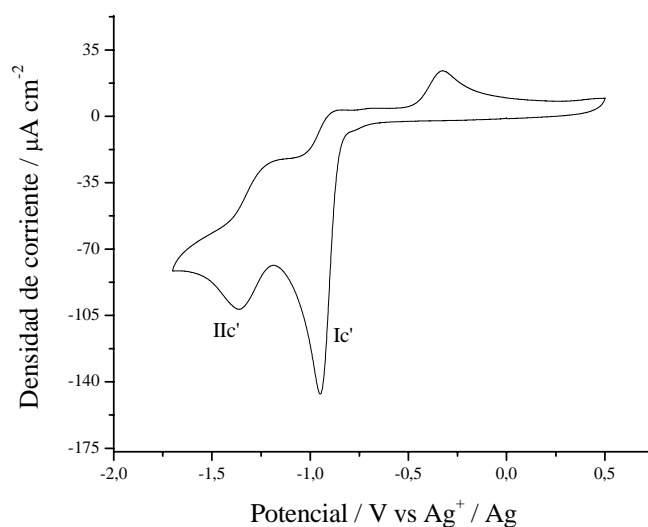
Existen diferencias importantes en el comportamiento electroquímico de las nitrogabacinamamidas en medio aprótico y en presencia de TEABZ. Las ondas Ic y IIIc observadas en medio aprótico (Fig 3.2 ) se desplazan y forman una sola onda compuesta Ic', mientras que la onda IIc se desplaza a valores de potencial menos negativos, como resultado de la adición de TEABZ.



**Figura 3.7.** Voltamperograma cíclico de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz. a  $E_{\lambda} = -1.26$  Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ .



**Figura 3.8.** Voltamperograma cíclico de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ .

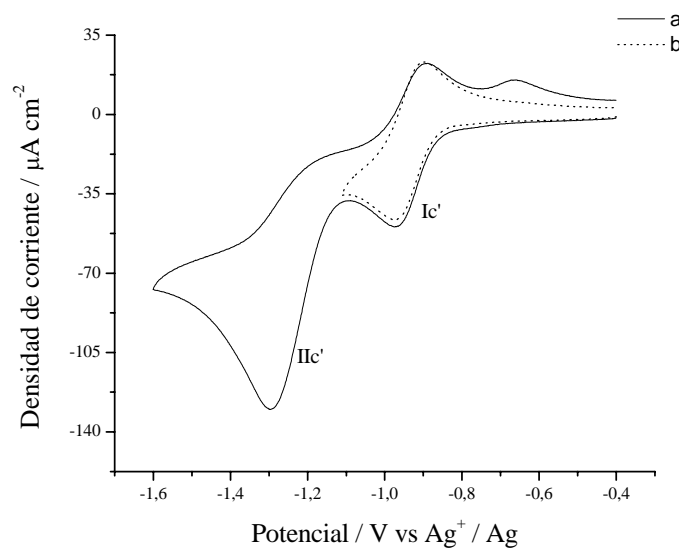


**Figura 3.9.** Voltamperograma cíclico de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

El potencial de pico catódico Ic' depende de la posición del grupo nitro en el anillo aromático de las nitrogabacinamidas, *orto*, *meta* y *para* (-1.042, -1.022 y -0.948 respectivamente).

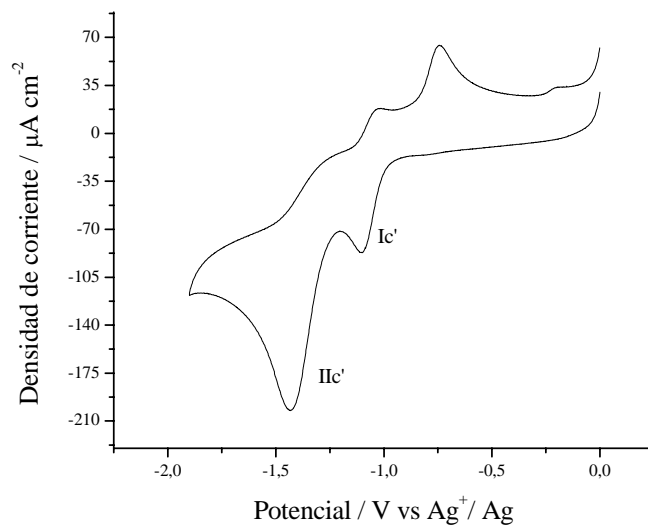
Un aspecto importante en el comportamiento de las nitrogabacinamidas en presencia de TEABZ es la magnitud de corriente del pico Ic' que resulta ser mucho mayor que la onda Ic en medio aprótico. Esta respuesta indica que el proceso de electroreducción involucrado en el pico catódico Ic' es mucho más complejo y que el benzoato de tetraetil amonio no actúa como una base lo suficientemente fuerte como para extraer el protón ácido de las nitrogabacinamidas y por lo tanto no alcanza a inhibir completamente las reacciones de autoprotonación que de alguna manera siguen interviniendo en la formación del radical anión nitro lo cual explica que la onda Ic' tenga características de una transferencia irreversible de electrones y cuya intensidad de corriente está relacionada con una suma de procesos que se están llevando a cabo.

Por otro lado, las nitrogabacinamidas en presencia de fenolato de tetraetilamonio (TEAPhen), tienen un comportamiento similar al presentado por los compuestos nitro que no poseen donadores internos de protones en medio aprótico como el nitrobenzeno o como las nitroisobutilcinamidas. (Fig. 3.1 y 3.2)

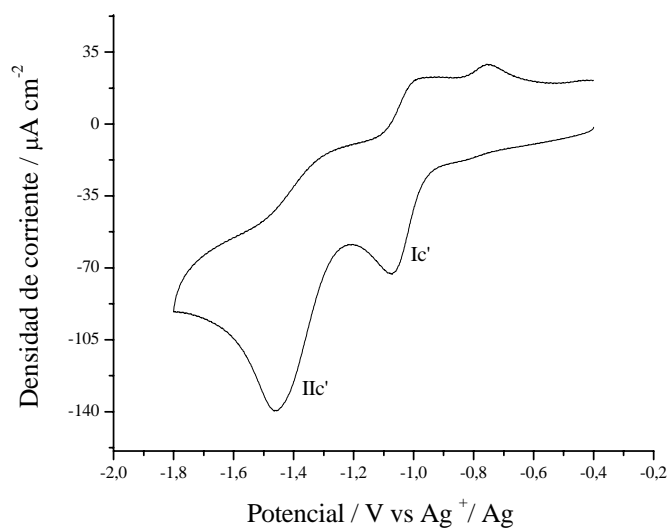


**Figura 3.10.** Voltamperograma cíclico de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>





**Figura 3.11.** Voltamperograma cíclico de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>



**Figura 3.12.** Voltamperograma cíclico de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

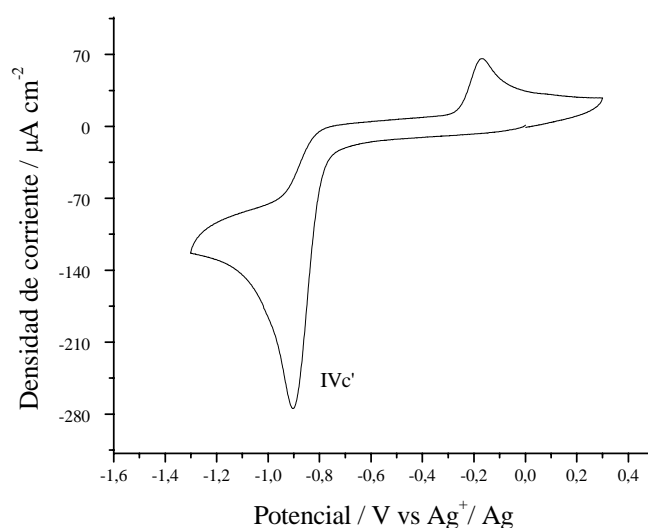
Como se puede observar en los voltamperogramas anteriores, la onda de reducción IIIc presente en medio aprótico desaparece completamente y los picos correspondientes a las ondas Ic y IIc se desplazan a valores de potencial menos negativos en comparación con los obtenidos en medio aprótico. El comportamiento electroquímico en presencia de TEAPhen, indica que ésta es una base más fuerte que el TEABZ, y por ello tiene una mayor capacidad para inhibir las reacciones de autoprotónación.

### **3.3.2 Comportamiento electroquímico de las nitrogabacinamidas en presencia de sistemas amortiguadores del nivel de acidez.**

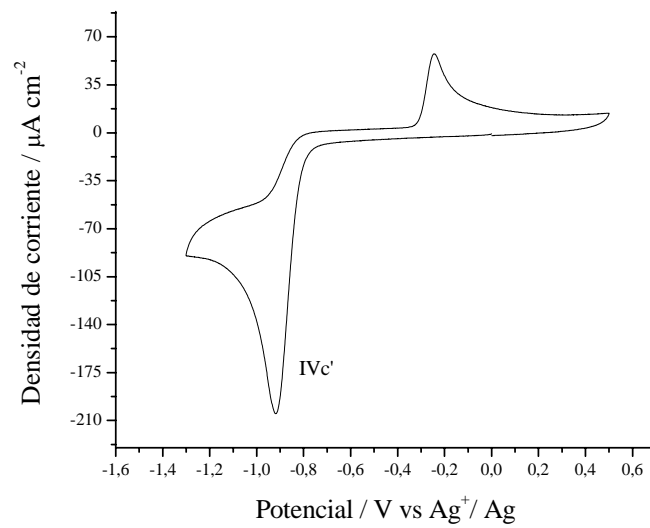
En esta parte del trabajo se emplearon los pares ácido base fenol/fenolato (PhenH/TEAPhen,  $pK_a = 26.5$ ) y ácido benzoico/benzoato (HBz/TEABZ,  $pK_a = 20.7$ ).

La presencia de agentes ácidos afecta el comportamiento electroquímico de los compuestos nitro, modificando los procesos de protonación acoplados a la transferencia de electrones. Aunque la presencia de agentes básicos pueda controlar en parte los procesos de autoprotónación, no se puede asegurar que se trate de un sistema amortiguado. Esto sólo es posible, cuando están presentes en el medio de trabajo tanto la base como el ácido del mismo par (HA/A). Por esta razón los siguientes experimentos se realizaron en presencia de sistemas amortiguadores del nivel de acidez.

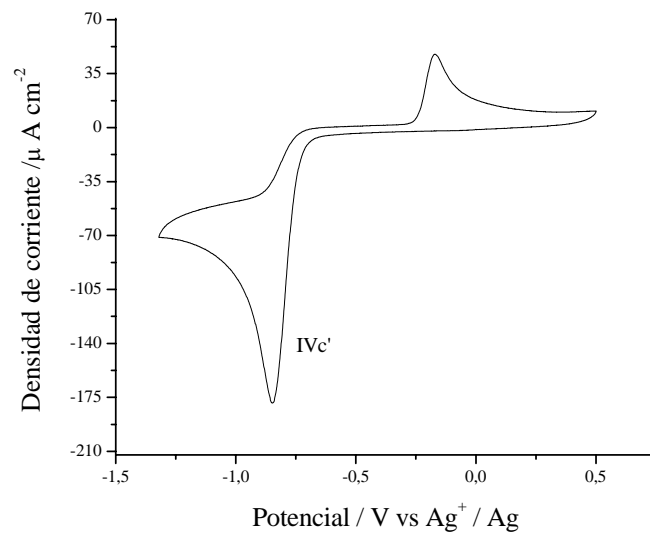
Primero se trabajó con el sistema amortiguador HBz / Bz<sup>-</sup>. Los voltamperogramas de las nitrogabacinamidas en presencia de éste sistema muestran un solo pico de reducción (IVc') que posee características de una transferencia irreversible de electrones. El potencial de reducción de este pico, también depende de la posición del grupo nitro en el anillo aromático, *orto*, *meta* y *para* (-0.903, -0.920 y -0.847 respectivamente). En la zona anódica se observa un pequeño pico de oxidación que puede estar relacionado con las especies producidas en el pico IVc'.



**Figura 3.13.** Voltamperograma cíclico de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz + 50mM HBz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1  $\text{Vs}^{-1}$

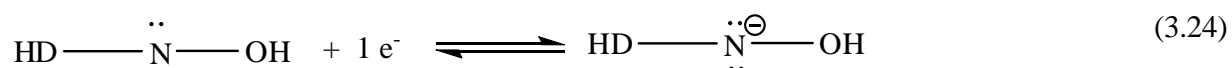
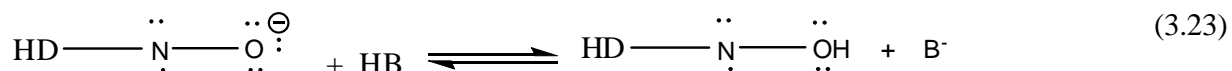
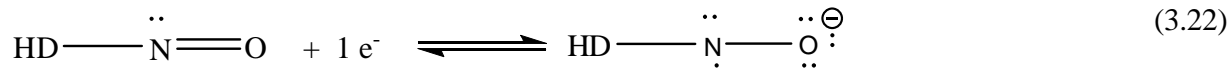
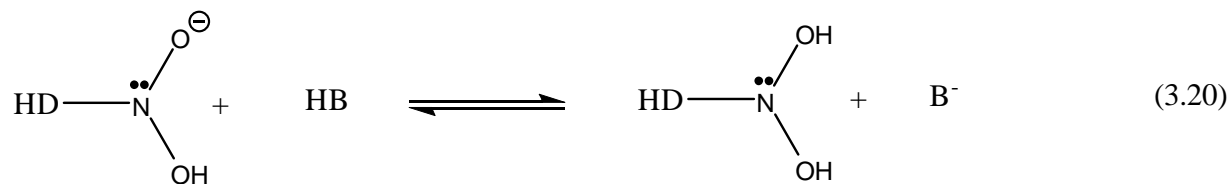
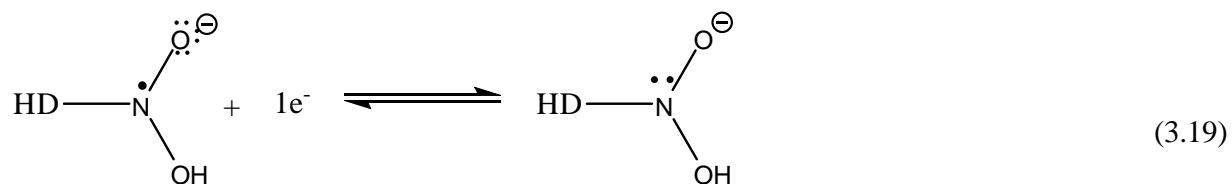
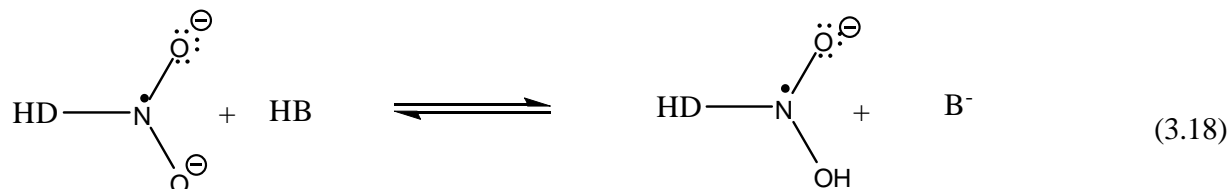
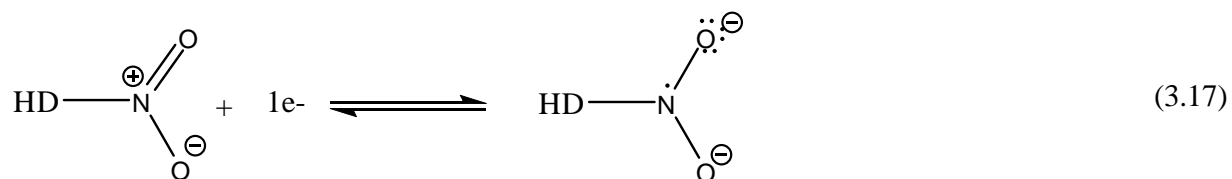


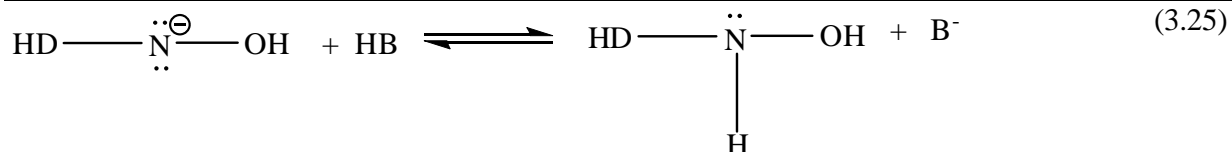
**Figura 3.14.** Voltamperograma cíclico de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz + 50mM HBz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>



**Figura 3.15.** Voltamperograma cíclico de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEABz + 50mM HBz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

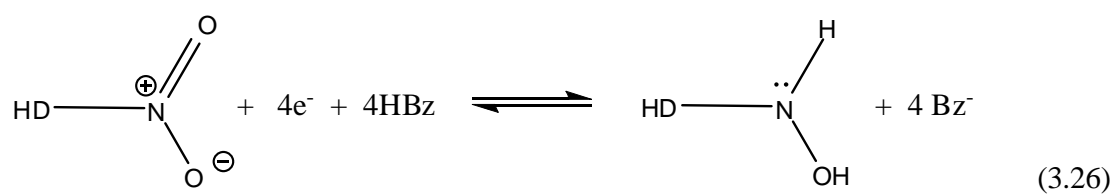
El pico de reducción IVc', indica que la fuerza ácida del ácido benzoico es suficiente como para protonar a todos los intermediarios asociados a la electroreducción del grupo nitro en presencia de un donador externo de protones como se muestra en los siguientes equilibrios:



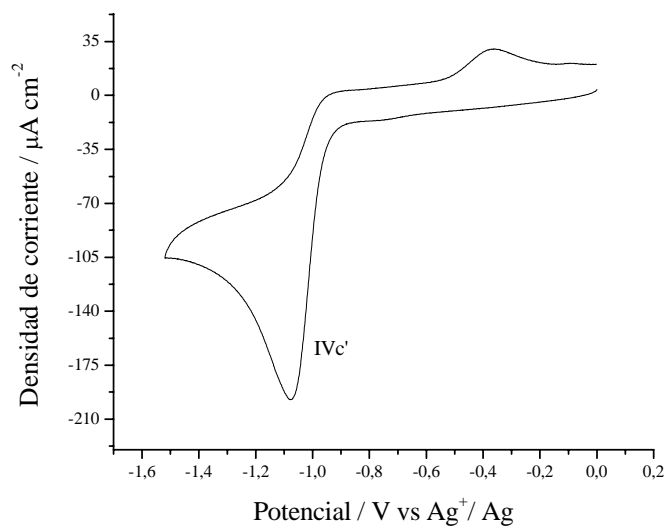


Cabe mencionar, que en las reacciones anteriores la especie HB representa a un donador externo de protones que en este caso puede ser el ácido benzoico o el fenol.

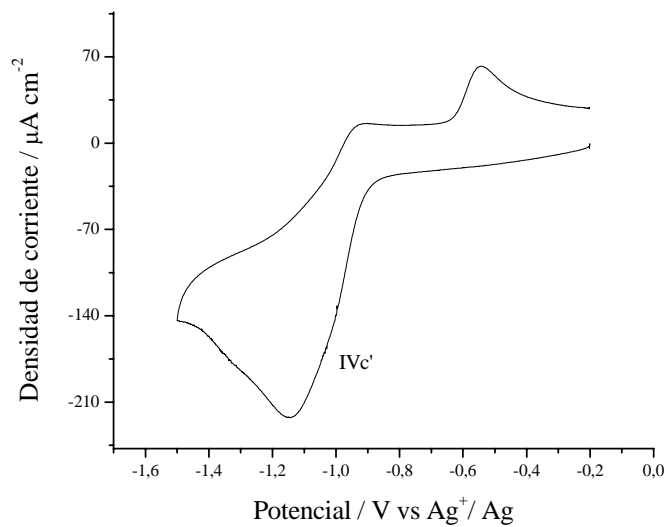
El esquema de reacciones que comprende los equilibrios 3.17 a 3.25 puede resumirse mediante el siguiente equilibrio global:



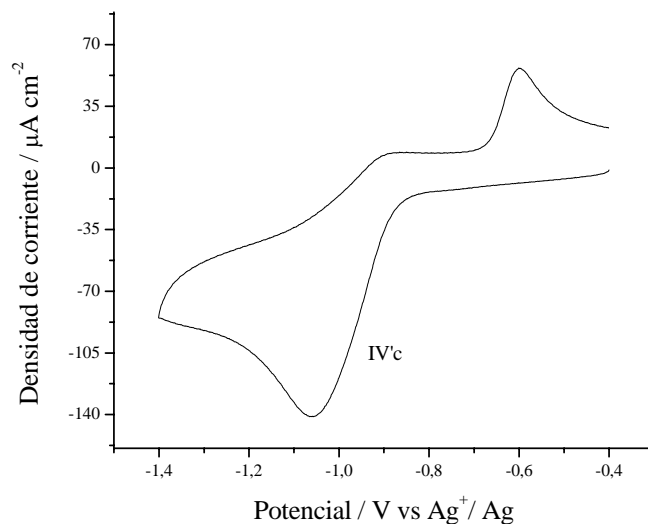
Para el sistema fenol/fenolato (PhenH / TEAPhen), se observa un comportamiento similar al presentado por el sistema ácido benzoico/benzoato es decir, una sola onda de reducción (IVc') con características de una transferencia irreversible de electrones, como se presenta en los siguientes voltamperogramas.



**Figura 3.16.** Voltamperograma cíclico de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen + 50mM PhenH. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 V<sup>s</sup><sup>-1</sup>



**Figura 3.17.** Voltamperograma cíclico de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen + 50mM PhenH. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 V<sup>s</sup><sup>-1</sup>



**Figura 3.18.** Voltamperograma cíclico de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50mM TEAPhen + 50mM PhenH. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

Este comportamiento indica, que la acidez del fenol si es suficiente para modificar el mecanismo de electroreducción en la transformación del dianión radical nitro a la hidroxilamina a través de la protonación de los intermediarios asociados a este proceso.

Los resultados presentados en esta parte, permiten tener una visión general sobre los mecanismos de electroreducción que se están llevando a cabo en diferentes medios, en presencia de agentes básicos y en presencia de sistemas amortiguados. Las características de los voltamperogramas obtenidos, como la reversibilidad, irreversibilidad de las ondas de reducción, los cambios en los valores de potencial de pico catódico, muestran la influencia que tiene el nivel de acidez sobre los mecanismos de reducción.



Sin embargo, los procesos químicos acoplados a los procesos de transferencia de electrones, como las reacciones de protonación hacen más complejo el estudio electroquímico, por esta razón se empleó la técnica de cronoamperometría para complementar dicho estudio y así tener más información sobre los mecanismos de electroreducción.

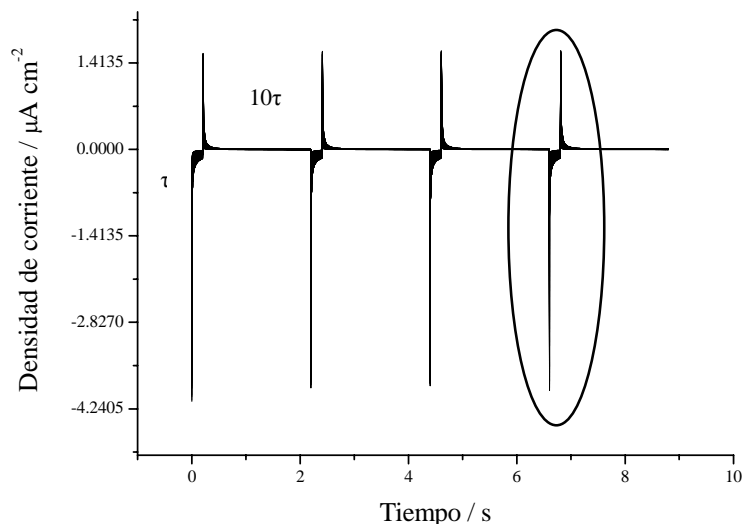
### **3.4 VOLTAMPEROMETRÍA DE CORRIENTE MUESTREADA.**

Con la técnica de voltamperometría cíclica, es posible observar los diferentes procesos de reducción que presentan las nitrogabacinamidas en distintos niveles de acidez sin embargo; al hacer un barrido de potencial desde  $E_i$  hasta  $E_f$  la respuesta para cada proceso puede tener la intervención de procesos anteriores es decir, si observamos la fig 3.3 la onda de reducción  $I_c$  puede tener la contribución de los procesos correspondientes a la onda IIIc y la onda IIc de los procesos presentados para la onda  $I_c$ . Esto es debido a que la superficie del electrodo no está siendo renovada dentro de un intervalo de potencial considerablemente amplio y por ello se tiene la contribución de diferentes procesos a medida que se avanza en el barrido de potencial.

En cambio, en la voltamperometría de corriente muestreada, derivada de las mediciones cronoamperométricas, se aplican varios pulsos de potencial desde  $E_i$  hasta  $E_f$  renovando la superficie del electrodo en cada pulso, lo cual permite obtener una información más precisa sobre el comportamiento electroquímico del sistema en estudio. Por esta razón se decidió emplear esta técnica para complementar el análisis de este trabajo.



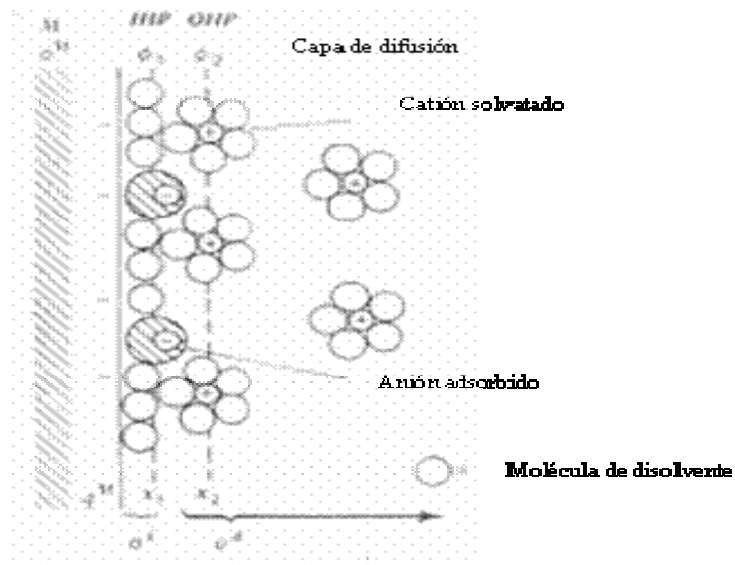
El muestreo de la corriente se realizó a diferentes tiempos ( $\tau$ ) de cada uno de los cronoamperogramas obtenidos a los diversos valores de potencial impuestos en los programas de perturbación.



**Figura 3.20.** Cronoamperograma (densidad de corriente vs tiempo)

Como se puede observar en el cronoamperograma anterior, se realizaron cuatro ciclos en cada uno de los experimentos, estos corresponden a los pasos de potencial aplicados al sistema, empezando en un potencial  $E_i$  donde no se llevan a cabo reacciones de transferencia electrónica, hasta un potencial  $E$  que corresponde a los potenciales de muestreo de corriente. Cabe mencionar que el tiempo  $\tau$  se hizo diez veces mayor para el paso inverso (oxidación) con respecto al paso de potencial directo (reducción) con la finalidad de regenerar las condiciones iniciales de concentración de la superficie del electrodo y con ello obtener información más precisa de los procesos de electroreducción. De los diferentes ciclos de paso de potencial solamente el último ciclo es el que se consideró para realizar las mediciones de la corriente, los demás ciclos que

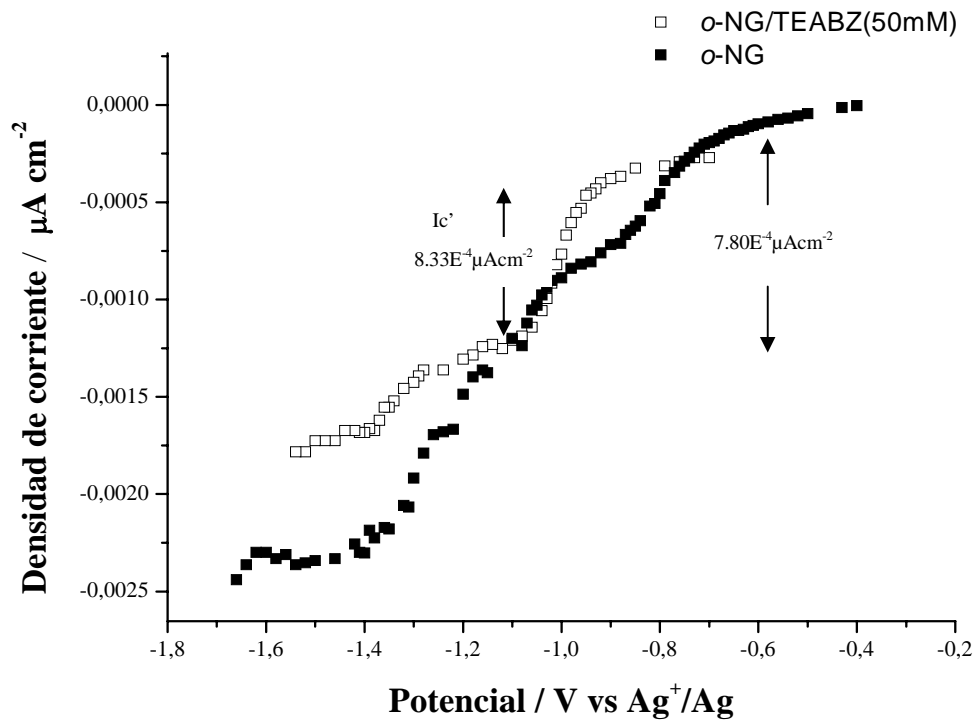
corresponden a los pulsos de potencial realizados para eliminar la interferencia de la corriente capacitiva de la doble capa, que se forma entre las moléculas del disolvente y los iones del electrolito soporte que por efecto del campo eléctrico provocado por la diferencia de potencial, se distribuyen alrededor del electrodo, provocando el mismo efecto que un capacitor en la interfase del electrodo con la solución, como se observa en la siguiente figura.



**Figura 3.21.** Modelo de la doble capa.

En este trabajo, se realizó la voltamperometría de corriente muestreada de las nitrogabacinamidas únicamente en el medio electrolítico y en el medio electrolítico con adición de agentes básicos y de sistemas amortiguadores del nivel de acidez.

### 3.4.1 Presencia de agentes básicos.



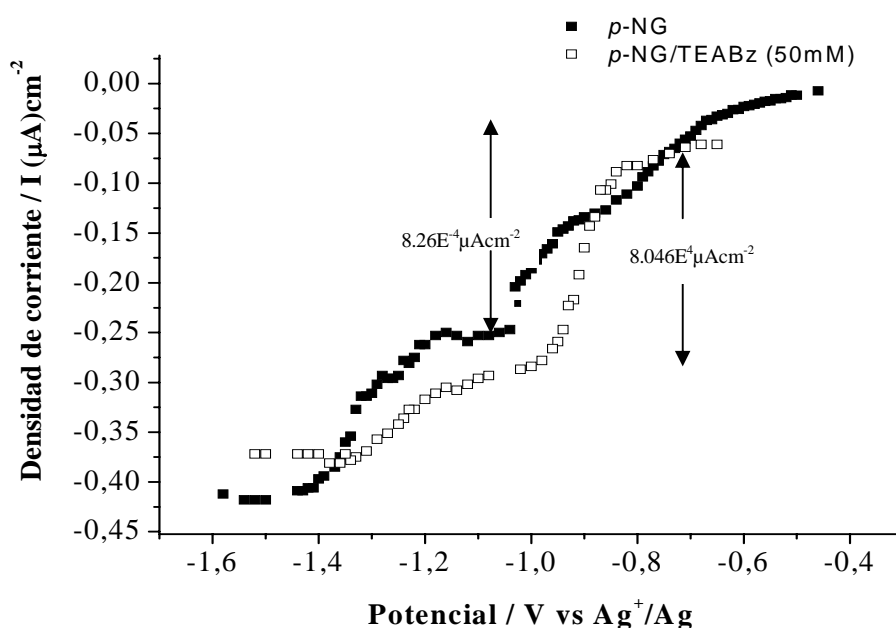
**Figura 3.22.** Curva de corriente muestreada de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y *o*-NG 1mM en TFBTEA+ 50 mM de TEABz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido  $0.1 \text{Vs}^{-1}$

El comportamiento de la *o*-nitrogabacinamamida, muestra tres ondas de reducción que corresponden a la electrorreducción en presencia de un donador interno de protones como se estudió previamente en la sección 3.2.

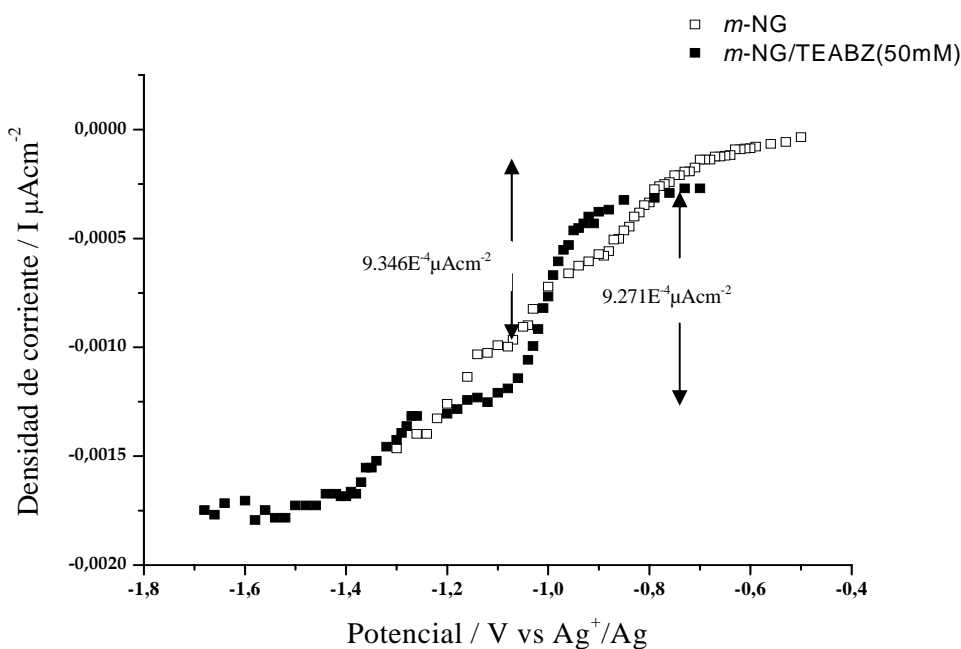
Por otra parte, el cambio en el nivel de acidez mediante la adición de benzoato de tetraetilamonio, modifica el comportamiento electroquímico al desplazar las dos primeras ondas presentes en medio aprótico, para formar una sola onda de gran intensidad como se observa en la figura 3.22.

Es posible medir de manera directa la corriente de cada proceso debido a que en cada pulso de potencial se esta renovando la superficie del electrodo y con ello la concentración del analito en el electrodo siempre es la misma de esta manera la corriente medida corresponde a la corriente total del proceso. La corriente total de la onda  $I_{c'}$ , se corresponde con la corriente total del segundo proceso de transferencia de electrones en ausencia de aditivos básicos, lo que indica que estos dos procesos se están llevando a cabo en las mismas condiciones de potencial y que el número de electrones intercambiados no se modifica. En este caso, el comportamiento propuesto por los estudios de voltamperometría cíclica se confirman con los de corriente muestreada, con la salvedad de que en el caso de la corriente muestreada si es posible asignar una correlación directa entre los procesos que se llevan a cabo en las ondas  $I_c$  y  $I_{c'}$ , con la que se observa en el proceso de electroreducción  $I_{c'}$ .

Los compuestos *meta* y *para* con la adición de benzoato de tetraetilamonio presentaron un comportamiento similar es decir; dos procesos de reducción el primero con una intensidad de corriente mucho mayor con respecto al segundo y que se corresponde a la magnitud total de la corriente para los procesos IIIc y Ic observados en medios sin control del nivel de acidez.



**Figura 3.23.** Curva de corriente muestreada de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y *p*-NG 1mM en TFBTEA+ 50 mM de TEABz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs-1



**Figura 3.24.** Curva de corriente muestreada de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y *m*-NG 1mM en TFBTEA+ 50 mM de TEABz. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

La basicidad del benzoato de tetraetilamonio no es lo suficientemente fuerte como para inhibir completamente las reacciones de autoprotónación, por esta razón se observa una onda de gran intensidad que incluye una suma de procesos que involucran parte de los equilibrios de autoprotónación; así como de las reacciones relacionadas con la formación del radical anión.

Cuando se aplica una variación lineal del aumento del potencial y se registra la corriente como una función del tiempo (y por lo tanto del potencial aplicado), los datos registrados bajo estas condiciones cumplen con la ecuación de Heyrovsky-Ilkovic<sup>2</sup>, la cual indica que el potencial para un sistema reversible está dado por:



$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)} \quad \text{Ec (3.1)}$$

Donde:

E = potencial

R y T = constante de los gases y temperatura

n = número de Faradays por mol de sustancia electrolizada.

$E_{1/2}$  = potencial de media onda.

$i_d$  = corriente límite.

$i$  = corriente de difusión.

$i_d(\tau)$  y  $i(\tau)$  representan la corriente registrada al tiempo  $\tau$ .

De esta manera, si se grafica  $\ln \frac{i_d(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)}$  vs E, se obtiene una recta cuya pendiente es

igual a  $\frac{RT}{nF}$  y la ordenada al origen es igual a  $E_{1/2}$ .

A continuación se presenta un ejemplo de los datos obtenidos en la curva de corriente muestreada de la *o*-nitrogabacinamamida en presencia de benzoato de tetraetilamonio, así como la evaluación de dichos datos en la ecuación (3.1).

Se registraron los valores de corriente para cada valor de potencial a diferentes tiempos en un intervalo de 0.01 a 0.065 segundos. Cabe mencionar que se eligieron estos tiempos, debido a que se observó una buena definición de las curvas corriente-potencial. En los tiempos fuera de este intervalo, no se observó una tendencia clara en las curvas que permitiera hacer una buena interpretación.

Tabla 1. Datos correspondientes a la curva corriente-potencial de *o*-NG + TEABZ . Tiempo: 0.055s

i difusión	potencial	ln(ilim-idif)/idif
-7.02E-05	-0.95	-0.30065912
-8.85E-05	-0.96	-0.14573618
-9.46E-05	-0.97	-0.2955757
-1.04E-04	-0.98	-0.52727997
-1.16E-04	-0.99	-0.86081213
-1.28E-04	-1	-1.2471846
-1.40E-04	-1.01	-1.74084165
-1.46E-04	-1.02	-2.06828098
-1.50E-04	-1.03	-2.26902242
-1.46E-04	-1.04	-2.06828098

Con estos datos se construyeron las gráficas ln (ilim-idif)/idif vs E.

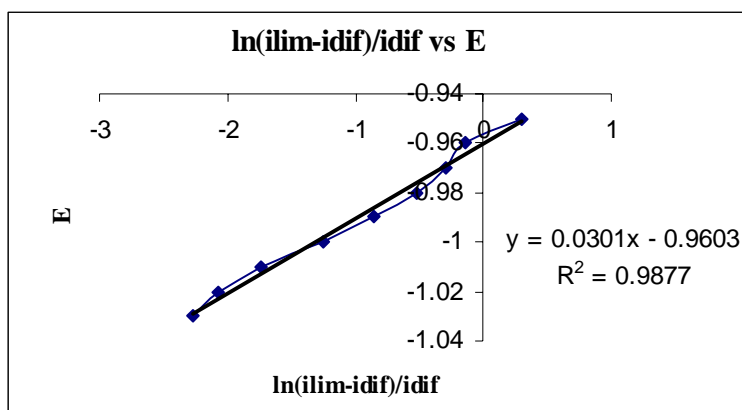


Figura 3.25. Gráfica ln (ilim-idif) vs E, de *o*-NG+TEABZ.

Con las graficas construidas para cada tiempo y para cada onda de reducción se obtuvieron los siguientes datos.

Tabla 2. Datos correspondientes a la grafica  $\ln(i_{lim}-idif)/idif$  de *o*-NG+TEABZ. Primera onda de reducción

TIEMPO	RT/nF	E1/2
0.01	0.0347	-0.9825
0.015	0.0335	-0.978
0.02	0.0338	-0.9724
0.025	0.0324	-0.9702
0.03	0.0303	-0.964
0.04	0.0283	-0.9618
0.045	0.021	-0.9603
0.055	0.0294	-0.9618
0.065	0.0321	-0.9594

Tabla 3. Datos correspondientes a la grafica  $\ln(i_{lim}-idif)/idif$  de *o*-NG+TEABZ. Segunda onda de reducción.

TIEMPO	RT/nF	E 1/2
0.01	0.086	-1.1733
0.015	0.056	-1.2079
0.02	0.055	-1.2054
0.025	0.043	-1.2217
0.03	0.0283	-1.2426
0.04	0.0322	-1.2253
0.045	0.0316	-1.2267
0.055	0.033	-1.2228
0.06	0.304	-1.22

El cambio en el potencial de media onda, respecto al tiempo de muestreo proporciona información sobre la reversibilidad del sistema y por lo tanto de los mecanismos de electroreducción.

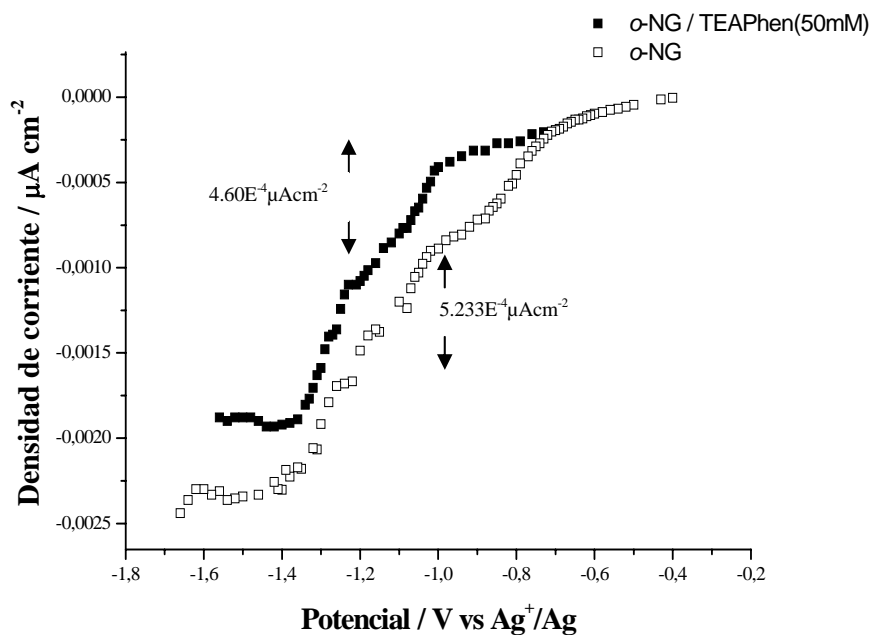
---

Los valores de pendiente ( $RT/nF$ ) obtenidos para la primer onda de reducción en presencia del TEABz, son mayores a los esperados ya que la suma de los procesos dentro de esta onda involucraría el intercambio de más de un electrón.

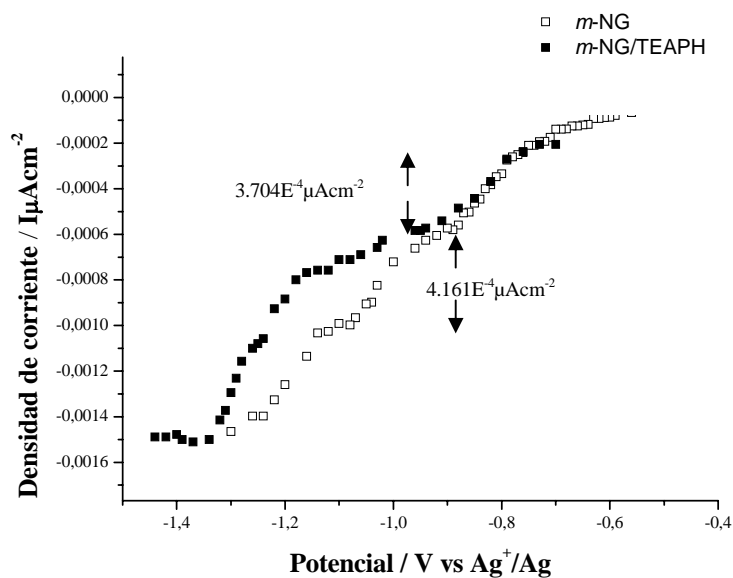
Los resultados presentados en las tablas 2 y 3 por un lado, corroboran la irreversibilidad del proceso de electrorreducción debida a la presencia de reacciones acopladas a las transferencias electrónicas, como equilibrios de protonación y por el otro que pueden existir complicaciones cinéticas relacionadas con la transferencia de electrones.

El comportamiento observado con la adición de fenolato de tetraetilamonio, es muy similar al observado en compuestos nitro que carecen de donadores internos de protones. De acuerdo con las curvas obtenidas, se puede decir que el fenolato es una base lo suficientemente fuerte como para extraer el protón ácido de las nitrogabacinamidas y así inhibir los mecanismos de autoprotónación.

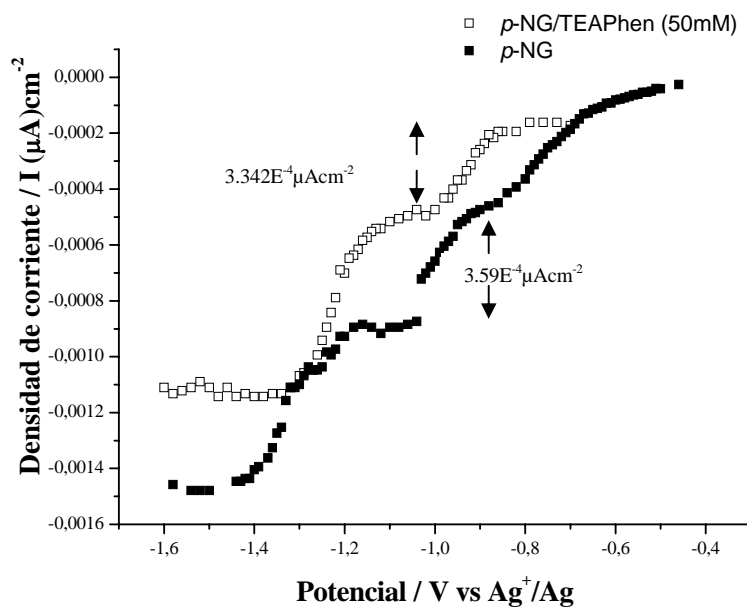
A continuación se muestran los resultados obtenidos para la *o*-NG en presencia de TEAPhen.



**Figura 3.26.** Curva de corriente muestreada de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y *o*-NG 1mM +50mM de TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido  $0.1\text{ Vs}^{-1}$



**Figura 3.27.** Curva de corriente muestreada de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y *m*-NG 1mM +50mM de TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido  $0.1\text{ Vs}^{-1}$



**Figura 3.28.** Curva de corriente muestreada de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo y *p*-NG 1mM +50mM de TEAPhen. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

En los tres casos, la corriente que corresponde a la formación del anión radical nitro de las nitrogabacinamamidas en medio aprótico, es similar a la corriente del primer proceso de reducción en presencia de TEAPhen, esto indica la inhibición de las reacciones de autoprotonación por parte de este agente básico.

Tabla 4. Datos correspondientes a la grafica  $\ln(i_{lim}-idif)/idif$  de *o*-NG+TEAPhen. Primera onda de reducción.

TIEMPO	PENDIENTE	E 1/2
0.01	0.0374	-1.013
0.015	0.0396	-1.0173
0.02	0.047	-1.0109
0.025	0.0383	-1.0096
0.03	0.0414	-1.0131
0.035	0.043	-0.9986
0.04	0.0389	-1.008
0.045	0.0378	-1.0119
0.05	0.0355	-1.0051
0.055	0.0377	-1.0057

Tabla 5. Datos correspondientes a la grafica  $\ln(i_{lim}-idif)/idif$  de *o*-NG+TEAPhen. Segunda onda de reducción.

TIEMPO	PENDIENTE	E1/2
0.01	0.053	-1.2184
0.015	0.0438	-1.2153
0.02	0.0292	-1.2146
0.025	0.0372	-1.2096
0.03	0.0386	-1.2044
0.035	0.034	-1.293
0.04	0.038	-1.2008
0.045	0.0294	-1.2041
0.05	0.0386	-1.1926
0.055	0.0256	-1.2088

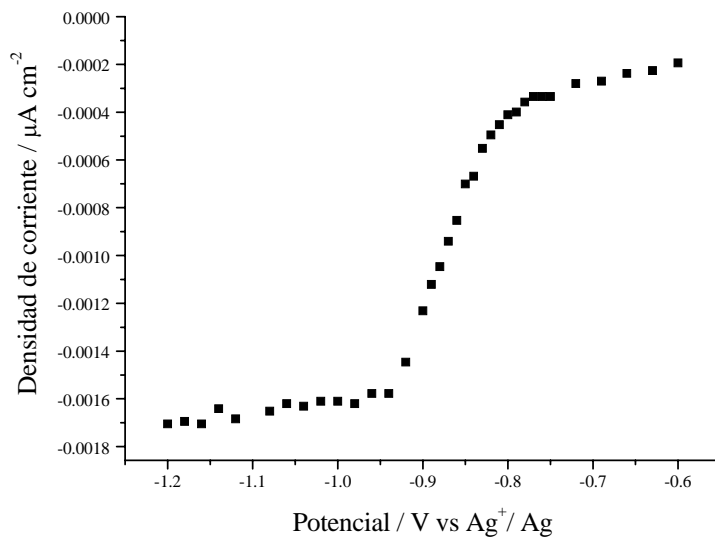
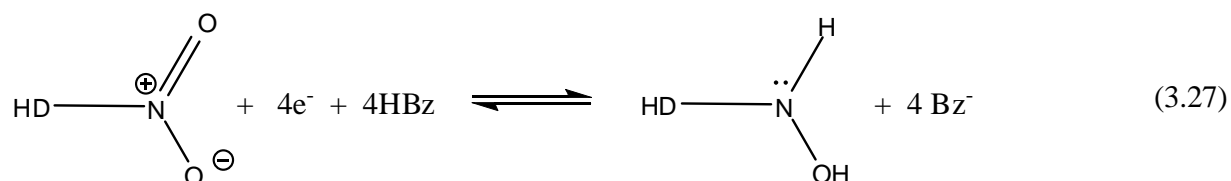
De acuerdo con la fuerza básica del TEAPhen para inhibir los procesos de autoprotonación, se esperaría que los valores obtenidos de la pendiente ( $RT/nF$ ) para la primera onda de reducción correspondieran a una transferencia monoelectrónica, sin embargo, se obtienen valores menores.

Una posible explicación a este comportamiento es que de acuerdo con la siguiente ecuación, la pendiente involucra un coeficiente de transferencia ( $\alpha$ ) cuyo valor puede verse afectado por posibles complicaciones cinéticas relacionadas con la transferencia electrónica.

$$E = E_{1/2} + \frac{0.0542}{\alpha n_a} \log \frac{(id - i)}{(i)}$$

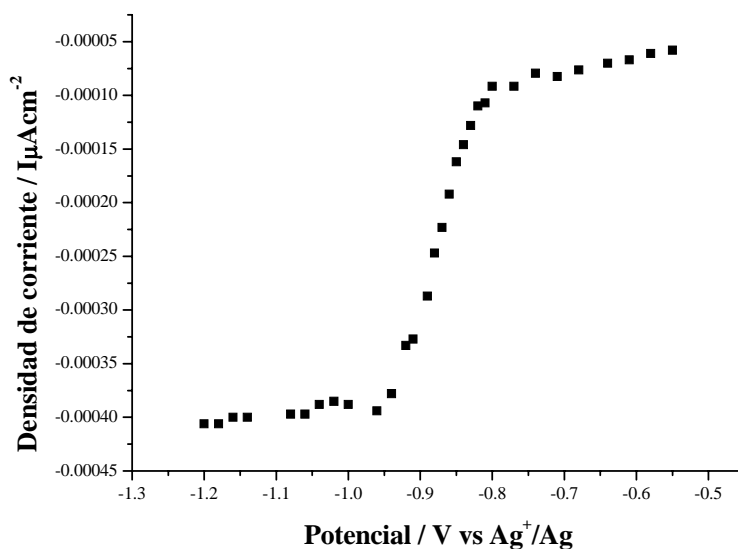
### 3.4.2. PRESENCIA DE SISTEMAS AMORTIGUADORES DEL NIVEL DE ACIDEZ.

La formación de una sola onda de reducción, como resultado de la adición de sistemas amortiguadores, para el caso del sistema benzoico/benzoato, indica que la fuerza ácida del ácido benzoico es lo suficiente como para protonar a todos los intermediarios generados. De manera global, el equilibrio que representa la curva corriente-potencial de las NG en presencia del sistema benzoico/benzoato es el siguiente:



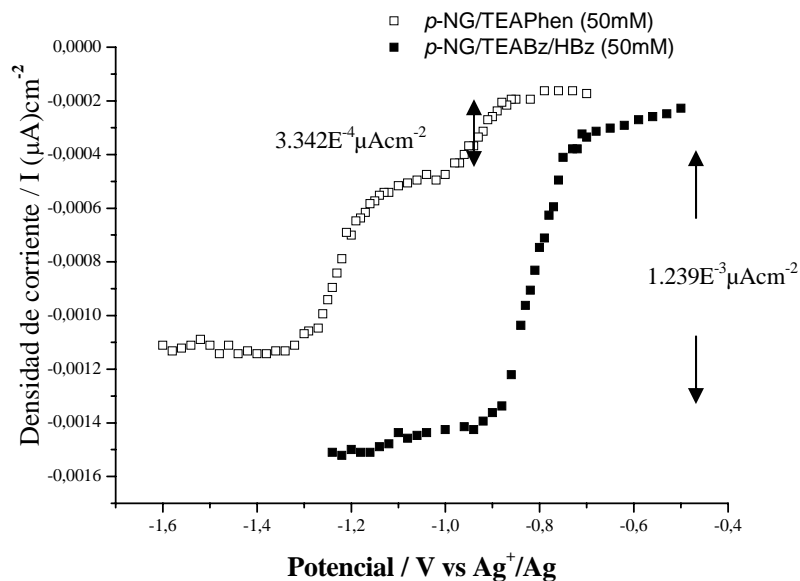
**Figura 3.29.** Curva de corriente muestreada de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50 mM TEABz +50 mM HBz . Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>





**Figura 3.30.** Curva de corriente muestreada de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50 mM TEABz +50 mM HBz . Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

De acuerdo con la información obtenida de los experimentos de la sección anterior, el TEAPhen actúa como una base fuerte para inhibir los mecanismos de autoprotónación y por ello se considera que la primer onda de reducción corresponde a la formación del anión radical nitro mediante el intercambio de 1e<sup>-</sup>. De esta manera, si se compara la corriente de esta onda con la corriente total de la onda formada con el sistema ácido benzoico/benzoato, se puede tener un valor aproximado de los electrones intercambiados y con esto tener información sobre el proceso de electrorreducción.



**Figura 3.31.** Curva de corriente muestreada de p-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

La relación de corrientes obtenida es igual a 3.708 un valor aproximado a 4 lo cual corresponde con el número de electrones intercambiados de acuerdo con el equilibrio 3.27, haciendo también la suposición de que no existen cambios significativos en los coeficientes de difusión entre la molécula original y los intermediarios generados durante los procesos de transferencia de electrones.

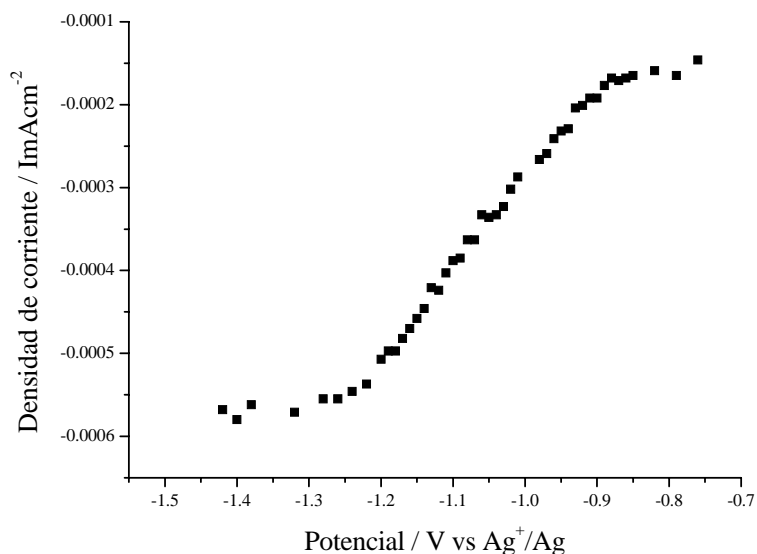
Como complemento de este estudio, se presentan a continuación los resultados obtenidos al evaluar los valores de corriente en la ecuación de Heyrovsky-Ilkovic, (ecuación 3.1)

Tabla 6. Datos correspondientes a la grafica  $\ln(i_{lim}-idif)/idif$  de *o*-NG+TEABz+HBz.

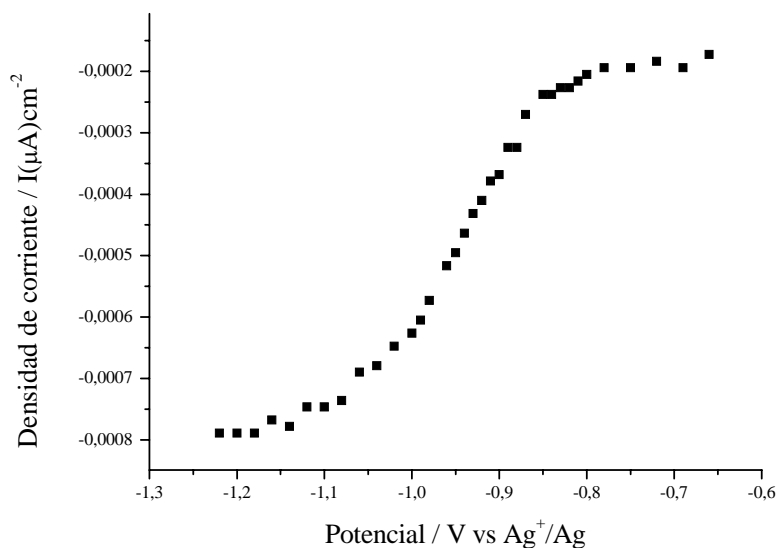
TIEMPO	PENDIENTE	E 1/2
0.01	0.0415	-0.8546
0.015	0.0334	-0.8489
0.02	0.0318	-0.8396
0.025	0.0333	-0.8356
0.03	0.0304	-0.8329
0.035	0.0275	-0.8306
0.045	0.0253	-0.8288
0.05	0.022	-0.8282
0.06	0.0238	-0.8289
0.065	0.0266	-0.8228

La variación entre los valores de pendiente y los valores de potencial de media onda, indican la irreversibilidad del sistema, debido a la suma de procesos que se observan en una sola onda de reducción como resultado del acoplamiento de reacciones químicas a los procesos de transferencia de electrones.

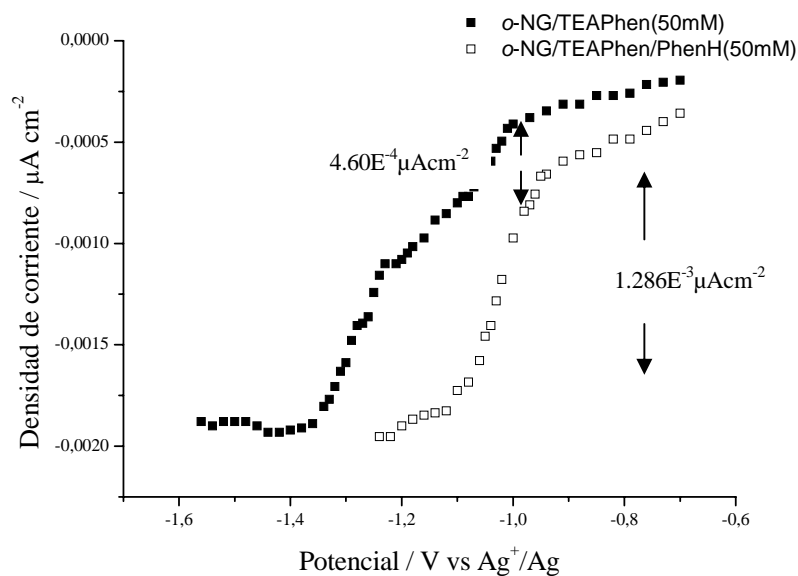
Por otra parte, la presencia del sistema fenol/fenolato muestra el mismo comportamiento es decir; una sola onda de reducción lo cual indica aparentemente que en este caso el fenol tiene un carácter lo suficientemente ácido como para protonar a los intermediarios generados.



**Fig 3.32.** Curva de corriente muestreada de *m*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50 mM TEAPhen +50 mM PhenH . Carbón vítreo como electrodo de trabajo.  
Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>



**Fig 3.33.** Curva de corriente muestreada de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50 mM TEAPhen +50 mM PhenH . Carbón vítreo como electrodo de trabajo.  
Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

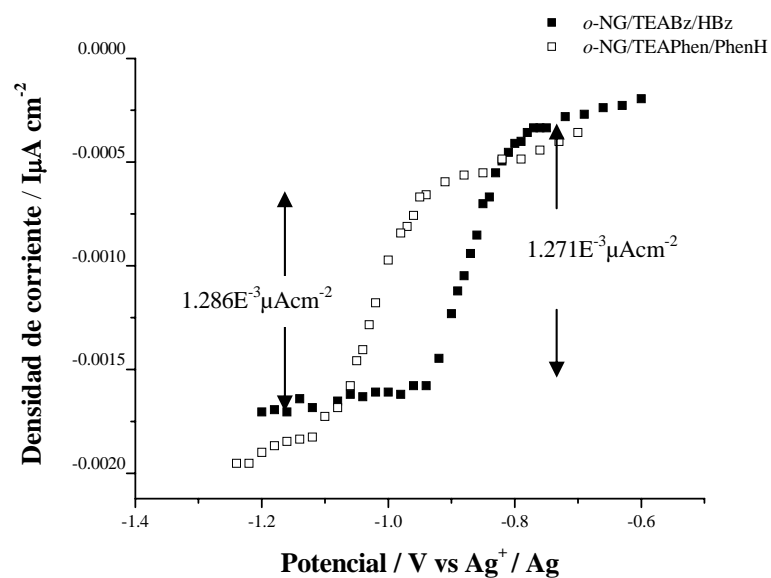


**Fig 3.34.** Curva de corriente muestreada de *p*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + 50 mM TEAPhen +50 mM PhenH . Carbón vítreo como electrodo de trabajo.  
Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

De acuerdo con la figura anterior, la relación de las corrientes es igual a 2.80 un valor aproximado a 3, esto puede ser debido a que la fuerza ácida del fenolato es menor en comparación con la del ácido benzoico, lo que implicaría que el proceso de electroreducción de las nitrogabacinamidas en presencia de fenol se detiene en el paso de reducción definido por la reacción 3.22.

Tabla 4. Datos correspondientes a la grafica  $\ln(i_{lim}-idif)/idif$  de *o*-NG+TEA<sub>Phen</sub>+PhenH.

TIEMPO	PENDIENTE	E1/2
0.01	0.0437	-0.993
0.015	0.0352	-0.9897
0.02	0.0349	-0.986
0.025	0.0333	-0.9839
0.03	0.0309	-0.9791
0.035	0.0294	-0.9844
0.04	0.0288	-0.9774
0.045	0.0352	-0.9654
0.05	0.0403	-0.9569
0.055	0.0409	-0.9533



**Figura 3.35.** Curva de corriente muestreada de *o*-NG 1mM en TFBTEA 0.1M en acetonitrilo + TEA<sub>Phen</sub> 50 mM / PhenH 50mM y *o*-NG + TEABz 50mM / HBz 50mM. Carbón vítreo como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>

De acuerdo con la figura anterior, los valores de corriente total entre un sistema y otro indica que en ambos casos se tiene una estequiometría similar que involucra el intercambio de 3 a 4 electrones sin embargo, el desplazamiento en el potencial indica que el requerimiento energético para los procesos de transferencia electrónica, definido por los valores de potencial, para el sistema ácido benzóico/benzoato es menor que para el sistema fenol/fenolato, debido a que la fuerza ácida del ácido benzóico es mayor que la del fenol.

---

1 Farnia, G.; Roque da Silva, A. and Vianello, E. J. *Electroanal. Chem.* 1974, 57, 191-202.

2 Bard, A. J. and Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, p. 158-160. Ed. John Wiley & Sons. 1980. USA.

---

## CONCLUSIONES

El estudio sobre el comportamiento electroquímico de compuestos nitro como las nitrogabacinamidas, muestra la clara influencia que tiene la presencia de donadores internos de protones sobre la electrorreducción de estos compuestos. Dentro de la estructura de las nitrogabacinamidas existen dos grupos que podrían tener la propiedad de ser donadores de protones, por un lado el grupo amida y por el otro el grupo carboxilo. Sin embargo, al comparar el comportamiento electroquímico de las nitroisobutilcinamidas (NIC) y de las nitrogabacinamidas (NG), se observa que la sola presencia del grupo amida en las NIC no modifica el proceso de electrorreducción del grupo nitro. Por otro lado, la presencia del grupo carboxilo en las NG provoca la formación de una nueva onda, debida a la participación de reacciones de autoprotónación acopladas a los procesos de transferencia de electrones, por lo que se considera que este grupo funcional se comporta como el donador interno de protones. La adición de agentes básicos como el benzoato de tetraetilamonio y el fenolato de tetraetilamonio modifican el mecanismo de electrorreducción de las nitrogabacinamidas, inhibiendo los mecanismos de autoprotónación, sin embargo, la fuerza básica de ambas bases determina el grado de control sobre estos mecanismos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el benzoato de tetraetilamonio actúa como una base que no tiene la fuerza suficiente como para inhibir totalmente las reacciones de autoprotónación, debido a que provoca la formación de dos ondas de reducción, una de ellas de gran intensidad, cuya corriente total corresponde a la corriente total del segundo proceso de transferencia de electrones, en ausencia de aditivos básicos.



Por otro lado, la presencia del fenolato de tetraetilamonio provoca un comportamiento similar al presentado por aquellos compuestos que carecen de donadores internos de protones. La onda de reducción correspondiente a la formación del anión radical nitro en presencia de TEAPhen, presenta una corriente similar a la obtenida en ausencia de aditivos básicos, por lo que se considera que este agente tiene una mayor fuerza básica en comparación con el TEABz para extraer el protón ácido de las nitrogabacinamidas y por lo tanto para inhibir los mecanismos de autoprotónación.

La presencia de sistemas amortiguadores del nivel de acidez afecta el comportamiento electroquímico de los compuestos nitro, al modificar los mecanismos de electroreducción en la transformación del dianión radical nitro a la hidroxilamina a través de la protonación de intermediarios asociados a este proceso. Comparando el comportamiento presentado y los valores de potencial obtenidos, para los sistemas TEABz/HBz y TEAPhen/PhenH, tanto en voltamperometría cíclica como en voltamperometría de corriente muestreada, se puede establecer que el sistema TEABz/HBz tiene un requerimiento energético menor para los procesos de transferencia de electrones en comparación con el sistema TEAPhen/PhenH debido a que la fuerza ácida del ácido benzoico es mayor que la del fenol.

Las técnicas de cronoamperometría y voltamperometría de corriente muestreada proporcionaron información importante sobre los mecanismos de electroreducción de las nitrogabacinamidas corroborando también los resultados obtenidos con voltamperometría cíclica.

---

## PERSPECTIVAS

Con la finalidad de tener mayor información sobre los mecanismos de electroreducción de los nitro-compuestos y de dar continuidad a este trabajo de investigación, se propone trabajar con otras técnicas como es la cronoamperometría de doble pulso, para tener información sobre la estabilidad del radical anión nitro y comparar su comportamiento en diferentes niveles de acidez. Por otra parte, se puede complementar el estudio electroquímico con técnicas espectroscópicas como ultravioleta e infrarrojo acopladas a técnicas electroquímicas para investigar las interacciones intra- e intermoleculares que se llevan a cabo durante los procesos de transferencia de electrones en los diversos niveles de acidez estudiados.

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> S.A. Özkan, Y. Özkan, K. Sentürk, J.Pharm. Biomed. Anal 17 (1998) 229.
- <sup>1</sup> D. Dumanovic, S. Perkucin, J. Volke, Talanta 18 (1971) 675.
- <sup>1</sup> D. Dumanovic, J. Ciric, Talanta 20 (1973) 525.
- <sup>1</sup> Zuman, P.and Fijalek, Z. J. Electroanal.Chem. 1990,296,583.
- <sup>1</sup> Smith,W.H. and Bard, A. J. Am. Chem. Soc.1975,97,5203.
- <sup>1</sup> Amatore, C.; Capobianco G.; Farnia, G.; Sandoná, G.; Saveant, J.M.;Severin, M. G.  
And Vianello, E. J. Am. Chem. Soc. 1985,107,1815.
- <sup>1</sup> de Silva, J. A. F.; Munno, N. and Strojny, N. J. Pharm. Sci. 1970,59,201.
- <sup>1</sup> Kolthoff, I. M. Anal. Chem.1974,46,1992.
- <sup>1</sup> Kolthoff, I.M.; Bruckenstein, S.;Chantooni Jr., M.K. J. Am. Chem. Soc 1961,83,3927.
- <sup>1</sup> Coetzee, J.F. and Padmanabhan, G.R. J. Phys. Chem. 1962,66,1708.
- <sup>1</sup> Coetzee, J.F. and Padmanabhan, G.R. J. Phys. Chem. 1965,69,3193.
- <sup>1</sup> Kolthoff, I.M. Anal. Chem.1974,46,1992.
- <sup>1</sup> Lagowski, J.J. The Chemistry of nonaqueous solvents. Volume III. p.13-14. Ed.  
Academic Press.  
1970. New York.
- <sup>1</sup> Popovych, O., Tomkins, R.P.T. Nonaqueous Soluton Chemistry. Ed. John Wiley &  
Sons. 1981.USA.
- <sup>1</sup> Kolthoff, I.M. and Chantooni Jr., M.K. J. Phys. Chem.1968, 72 2270.
- <sup>1</sup> Chang R. Química. p. 128. Ed.Mc Graw Hill.2007.China.

- <sup>1</sup> Bard, A. J. and Faulkner, L. R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, p. 26,27. Ed. John Wiley & Sons. 1980. USA.
- <sup>1</sup> Kissinger, Peter T., Heineman, William R. Cyclic Voltammetry. J. Chem. Educ. 1983,60,9.
- <sup>1</sup> Kissinger, P. T., Heineman W. Cyclic Voltammetry. J. Chem. Educ. 1983,60, N° 9,703
- <sup>1</sup> Charlot G. Las reacciones electroquímicas, p.2,3. Ed. Toray-Masson. 1969. Barcelona, España.
- <sup>1</sup> Evans, D.; O'Connell, K.; Petersen, R and Kelly, M. Cyclic Voltammetry. J. Chem. Educ. 1983,60,291.
- <sup>1</sup> Fry, Albert J. Synthetic Organic Electrochemistry. Ed. Harper and Row, 1972.
- <sup>1</sup> Kissinger, P.T., J. Chem. Educ., 1983,60,702.
- <sup>1</sup> Kissinger, P. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.54-56. Ed. Marcel Dekker. 1984. USA.
- <sup>1</sup> Kissinger, P. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.56. Ed. Marcel Dekker. 1984. USA.
- <sup>1</sup> Maloy J.T. Factors affecting the shape of the current-potential curves. Journal of Chemical Education 1983,60,286.

<sup>1</sup> Farnia, G.; Roque da Silva, A. and Vianello, E. J. *Electroanal. Chem.* 1974, 57, 191-202.

<sup>1</sup> Bard, A. J. and Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, p. 158-160. Ed. John Wiley & Sons. 1980. USA.